



**CENTRO  $H_2O^-$  EM HALETOS ALCALINOS COM  $OH^-$ :  
PROPRIEDADES E CINÉTICA DE FORMAÇÃO – DESTRUIÇÃO  
POSTERIOR AO DANO DE RADIAÇÃO**

**Laércio Gomes**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 108  
IEA - DT - 108**

**MARÇO/1979**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach – Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**CENTRO  $H_2O^-$  EM HALETOS ALCALINOS COM  $OH^-$  :  
PROPRIEDADES E CINÉTICA DE FORMAÇÃO – DESTRUIÇÃO  
POSTERIOR AO DANO DE RADIAÇÃO**

Laércio Gomes

Disertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Ciências – Área de Concentração: Tecnologia Nuclear"  
– Orientador Dr. Spero P. Morato. Apresentada e  
defendida em 06 de junho de 1978, no Instituto de  
Física da Universidade de São Paulo.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO – BRASIL

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and Descriptors**

**A13**

**Hydroxides**

**Potassium chlorides**

**Potassium bromides**

**Crystal defects**

**Color centers**

**Absorption spectroscopy**

---

**Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO . . . . .	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O DANO POR RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA NOS HALETOS ALCALINOS . . . . .	2
II.1 – Produtos Primários do Efeito da Radiação a Baixa Temperatura nos Cristais Iônicos . . . . .	3
II.1.1 – Formação de Centros H e F (T < 10K) . . . . .	3
II.2 – As Principais Propriedades do Centro OH <sup>-</sup> . . . . .	5
II.3 – Luminescência, Termoluminescência e Fotodissociação do íon Substitucional OH <sup>-</sup> nos Haletos Alcalinos . . . . .	6
II.3.1 – Fluorescência do OH <sup>-</sup> . . . . .	6
II.3.2 – Fotodissociação do OH <sup>-</sup> . . . . .	6
II.3.3 – Termoluminescência do OH <sup>-</sup> . . . . .	7
II.4 – O Centro U <sub>2</sub> e suas Principais Propriedades . . . . .	7
II.5 – Objetivo . . . . .	8
<b>CAPÍTULO III</b>	
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, EQUIPAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	8
III.1 – Equipamento Experimental . . . . .	8
III.2 – Criostato e Porta Amostra . . . . .	10
III.3 – Preparação das Amostras . . . . .	10
III.4 – Medida e Controle de Temperatura . . . . .	12
III.5 – Medidas de Absorção Óptica . . . . .	12
III.6 – Métodos de Irradiação . . . . .	13
III.7 – Tratamento Térmico . . . . .	15
1 – Acompanhamento Dinâmico . . . . .	15
2 – Tratamento Térmico Pulsado . . . . .	15
<b>CAPÍTULO IV</b>	
RESULTADOS E CONCLUSÕES I . . . . .	15
IV.1 – Comportamento Termodinâmico dos Produtos e Sub-Produtos do OH <sup>-</sup> . . . . .	17
IV.1.1 – Energias de Ativação . . . . .	24

## ERRATA

### CENTRO $\text{H}_2\text{O}^-$ EM HALETOS ALCALINOS COM $\text{OH}^-$ : PROPRIEDADES E CINÉTICA DE FORMAÇÃO – DESTRUIÇÃO POSTERIOR AO DANO DE RADIAÇÃO

IEA - DT - 108 – Março/1979

Página 58 – Linha 35

Onde se lê

após a destruição térmica do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  →  $\text{H}_2\text{O}^-$  !°  $\text{H}_2\text{O}^-$

Leia-se

após a destruição térmica do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Para que se produza a reconstituição acima mencionada no

	Página
IV.1.2 – Destruição do Centro $U_2$ . . . . .	29
IV.1.3 – Formação e Destruição do Centro $H_2O^-$ . . . . .	30
IV.1.4 – Formação de Centros F e U e Reconstituição do $OH^-$ . . . . .	30
IV.1.5 – Mecanismos e Modelo . . . . .	31
IV.1.5.1 – Estágio I em KBr . . . . .	31
IV.1.5.2 – Estágio III em KBr . . . . .	34
IV.1.5.3 – Estágio III (KCl) e IV (KBr) . . . . .	37
IV.1.5.4 – Reconstituição dos Centros $OH^-$ . . . . .	39
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>RESULTADOS E CONCLUSÕES II</b> . . . . .	<b>40</b>
V.1 – Generalidades . . . . .	40
V.2 – Absorção Óptica Principal do Centro $H_2O^-$ em KCl . . . . .	43
V.2.1 – Estudo com a Temperatura . . . . .	43
V.3 – Fotodissociação do Centro $H_2O^-$ em KCl . . . . .	48
V.3.1 – Fotodissociação a 77K . . . . .	48
V.3.2 – Estudo da Fotodissociação do $H_2O^-$ com a Temperatura . . . . .	54
V.4 – Modelo para o Centro $H_2O^-$ . . . . .	57
V.4.1 – Modelo Proposto por Rusch e Seidel . . . . .	57
V.4.2 – Argumentos e Proposição de um Novo Modelo . . . . .	58
<b>APÊNDICE A</b> . . . . .	<b>60</b>
<b>APÊNDICE B</b> . . . . .	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> . . . . .	<b>65</b>

# CENTRO $\text{H}_2\text{O}^-$ EM HALETOS ALCALINOS COM $\text{OH}^-$ : PROPRIEDADES E CINÉTICA DE FORMAÇÃO – DESTRUIÇÃO POSTERIOR AO DANO DE RADIAÇÃO

Laércio Gomes

## RESUMO

Com a finalidade de se compreender os mecanismos básicos responsáveis pela formação térmica e destruição térmica dos defeitos primários e secundários, após o dano por radiação de baixa energia nos haletos alcalinos com  $\text{OH}^-$ , estudou-se a produção desses defeitos por tratamentos térmicos pulsados em cristais de  $\text{KCl:OH}^-$  e  $\text{KBr:OH}^-$ .

Esses processos térmicos foram estudados no intervalo de temperatura de 52 a 300 K, e os vários produtos das reações com hidrogênio foram identificados pela sua absorção eletrônica (visível – ultravioleta) característica. Além dos defeitos  $\text{H}_i^0$  e  $\text{H}^-$  conhecidos, foi descoberto um novo defeito de hidrogênio, o centro  $\text{U}_{2x}$ , que é um produto de destruição térmica dos centros  $\text{U}_2$ . Ele é caracterizado por uma nova banda de absorção eletrônica (UV) sem estrutura, localizada em  $45000\text{ cm}^{-1}$  em KCl e  $40000\text{ cm}^{-1}$  em KBr. Das observações experimentais foi proposto que: o centro  $\text{U}_{2x}$  é constituído por um centro  $\text{H}_i^0$  aprisionado pelo íon substitucional  $\text{OH}^-$ , sem alterar a transição eletrônica deste íon  $\text{OH}^-$ . A destruição térmica dos centros  $\text{U}_{2x}$  produz: centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KCl e centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  e U em KBr. Por outro lado, foi observado que a destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  produz: centros F (15%), U (60%) e  $\text{OH}^-$  (25%) em KCl e centros F (~100%) em KBr. No final desse processo térmico são restaurados, às custas dos centros F e U, 90 a 95% dos centros  $\text{OH}^-$  inicialmente destruídos.

Várias propriedades novas do defeito  $\text{H}_2\text{O}^-$  foram encontradas e estudadas. Uma delas é a fotodissociação, à temperatura de nitrogênio líquido, do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  por irradiação na sua banda de absorção eletrônica, produzindo um centro  $\text{U}_2$  e um centro  $\text{OH}^-$ . Utilizando-se essa propriedade, calculou-se a intensidade de oscilador total da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  (no visível) em KCl ( $f_{\text{H}_2\text{O}^-} = 0,62$ ), por método comparativo. A estrutura da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  (no visível) foi decomposta e melhor ajustada por soma de 5 gaussianas. Foram observadas também, mudanças nas intensidades relativas das transições eletrônicas do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ , indicando possíveis modificações de simetria do defeito. Detetou-se uma banda de absorção na região do infravermelho, localizada em  $1410\text{ cm}^{-1}$  em KCl que foi atribuída à excitação de um modo local do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Com apoio dos resultados dos processos térmicos e das novas propriedades observadas, propõe-se que o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  se constitui de um centro F fortemente perturbado, contendo uma molécula de OH com um átomo de hidrogênio aprisionado.

## I – INTRODUÇÃO

Na tecnologia dos materiais nucleares ou dosimétricos um dos sérios problemas encontrado é o da compreensão dos mecanismos básicos envolvidos na formação dos defeitos (e suas propriedades) provocados pela radiação<sup>(30)</sup>. Nesse sentido, a física dos centros de cor tem desempenhado papel importante em virtude de sua aplicação em materiais tais como  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ , UC,  $\text{BeO}$ <sup>(29)</sup> que apresentam estruturas cristalinas similares aos haletos alcalinos. Levando em conta a complexidade dessas estruturas cristalinas e também dos defeitos nelas produzidos é conveniente utilizar materiais modelo simples para realizar tais estudos cujos resultados podem facilmente ser extrapolados para materiais mais

complexos. É com esse propósito que resolvemos estudar os mecanismos básicos envolvidos na formação dos defeitos primários e secundários pela fotodissociação da impureza substitucional  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos. A escolha dessa impureza se deve ao fato que o  $\text{OH}^-$  se fotodissocia sob radiação UV produzindo centros de hidrogênio e oxigênio ou mesmo combinações destes centros com outros defeitos de interesse como no caso da molécula de água aprisionada por um centro F, envolvendo mecanismos simples e radiação de baixa energia.

Os haletos alcalinos são bons materiais modelos para esses estudos pois além de possuírem estrutura cristalina relativamente simples pode-se facilmente detectar por absorção óptica os defeitos produzidos que apresentam transições eletrônicas ou vibracionais na banda proibida (transparente) do cristal, situando-se entre a absorção dos fonons TO da rede e a primeira absorção de excitons.

A impureza substitucional  $\text{OH}^-$  é observada em todos os haletos alcalinos naturais e sintéticos crescidos no ar. A sua presença mesmo em quantidades pequenas ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ ) produz pronunciados efeitos sobre muitas propriedades físicas do cristal, tais como: ópticas<sup>(6,31)</sup>, dielétricas<sup>(14)</sup>, elásticas<sup>(1)</sup>, condutividade iônica<sup>(10)</sup> e térmica<sup>(18)</sup>, fotoquímica<sup>(2,17)</sup> e danos por radiação<sup>(24)</sup>. Além disso, ele exhibe momentos de dipolos elétricos<sup>(22)</sup> e elásticos<sup>(27)</sup> dando como consequência fenômenos de alinhamento paraelétrico<sup>(15)</sup> e paraelástico<sup>(11)</sup> sob aplicações de campos elétrico e mecânico (stress) respectivamente. Tais fenômenos tem estimulado estudos do defeito  $\text{OH}^-$  principalmente no seu estado eletrônico fundamental. Suas propriedades e comportamento no estado excitado são pouco conhecidos.

Como o  $\text{OH}^-$  fotodissocia-se sob irradiação UV à temperaturas abaixo de 200K, ele constitui uma fonte direta de átomos e íons de hidrogênio que podem ocupar posições substitucionais ou intersticiais no cristal. As impurezas de hidrogênio nos haletos alcalinos desempenham um papel importante nos estudos dos defeitos em geral, pois fornecem grandes quantidades de informações sobre os mecanismos básicos envolvidos na formação e destruição dos defeitos sob irradiação. Impurezas de hidrogênio além de serem as mais simples imperfeições intrínsecas que se pode encontrar nos materiais, são excelentes testes para modelos quanto-mecânicos de defeitos em cristais. Além de sua fácil identificação por absorção óptica eletrônica no ultravioleta<sup>(5)</sup> pode-se observar também as impurezas de hidrogênio por suas transições vibracionais em modos localizados no "Gap"<sup>(9,34)</sup>. Essas transições vibracionais que são geralmente ativas no infravermelho localizam-se energeticamente acima do ramo TO dos fonons da rede em virtude da pequena massa do átomo de hidrogênio. Em certos casos o caráter magnético de defeitos de hidrogênio pode também ser estudado por técnicas magnéticas<sup>(12)</sup>.

## II – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O DANO POR RADIAÇÃO DE BAIXA ENERGIA NOS HALETOS ALCALINOS

Quando um cristal iônico é exposto à radiação, numerosas mudanças podem ocorrer tanto nos íons da rede como nas impurezas que estiverem presentes. Os produtos finais dessas mudanças são classificados em termos de três categorias de defeitos<sup>(25)</sup>:

- 1) Defeitos Eletrônicos; que envolvem mudanças nos estados eletrônicos de valência.
- 2) Defeitos Iônicos; que resultam de deslocamentos de íons da rede.
- 3) Imperfeições grosseiras; tais como deslocamentos e vazios (voids).

Os mecanismos pelos quais esses defeitos podem ser produzidos resumem-se nas seguintes classes<sup>(35)</sup>: processos eletrônicos, colisões elásticas e radiólise. A classe dos processos eletrônicos inclui todos os processos onde um estado eletrônico é alterado ou uma carga é deslocada pela absorção de energia radiante, mas sem envolver a formação de defeitos atômicos ou iônicos. Na classe das colisões elásticas os átomos ou íons são deslocados devido a transferência de momento e energia pelas partículas

incidentes. Pelo processo de radiólise são produzidos os defeitos atômicos ou iônicos como um resultado final de uma série de reações iniciadas com uma excitação eletrônica. Essas reações preliminares envolvem três etapas:

- 1) A excitação eletrônica provoca momentaneamente a criação de um defeito eletrônico carregado, na rede.
- 2) Há uma conversão dessa energia de excitação em energia cinética para um fon da rede.
- 3) O fon move-se e se estabiliza num ponto da rede.

## II.1 – Produtos Primários do Efeito da Radiação a Baixa Temperatura nos Cristais Iônicos

Por radiólise a radiação ultravioleta ionizante é capaz de provocar a baixas temperaturas ( $T < 10\text{K}$ ) a formação dos defeitos Frenkel que são os produtos primários da radiação na sub-rede aniônica dos haletos alcalinos. Dois tipos de defeitos aniônicos são formados: pares Frenkel carregados; constituído de uma vacância de anion (  $\square^-$  ) e um anion intersticial (com índice i), cuja reação de formação é a seguinte:  $\text{Cl}^- + h\nu \rightarrow \square^- + \text{Cl}_i^-$  (1) e pares Frenkel neutros; constituído por uma vacância de anion com um elétron (centro F) e um átomo intersticial de cloro (centro H), cuja reação de formação é a seguinte:



Geralmente são considerados os pares neutros Frenkel como os produtos primários do efeito da radiação. A seguir descreveremos o processo de formação dos centros F e  $i$ ; como é presentemente aceito a título de ilustração de um processo elementar típico de dano de radiação num cristal iônico.

### II.1.1 – Formação de Centros H e F ( $T < 10\text{K}$ )<sup>(13,35,38)</sup>

Raios X ou UV ionizam um fon de halogênio da sub-rede aniônica produzindo primeiramente elétrons e buracos livres. O buraco livre é imediatamente localizado no espaço de momentos provocando uma relaxação dos fons ao seu redor tornando-se um buraco auto-aprisionado na configuração de um fon molecular  $X_2^-$ , também conhecido como o centro  $V_K$ . O elétron livre inicialmente produzido perde energia cinética por excitações de fonons ópticos, etc, sendo finalmente aprisionado pelo centro  $V_K$ . O elétron inicialmente ocupa os níveis mais energéticos e decai rapidamente para o nível excitado de energia mais baixa do centro  $V_K$ , o estado  $2P_z$ . No centro  $V_K$  os dois fon. de halogênio estão mais próximos um do outro do que na rede normal, formando uma espécie de duas semivacâncias (cada uma com carga efetiva  $\frac{+|e|}{2}$ , sendo atrativa para elétrons) na direção  $\langle 110 \rangle$ , com o fon molecular entre elas.

O estado  $2P_z$  é o estado excitado menos energético porque está localizado ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  utilizando a região de potencial atrativo das duas semivacâncias.

Conforme podemos observar na Figura 1, a transição do elétron  $2P_z$  para o estado  $1s$  pode ocorrer por dois caminhos; transição radioativa e não radioativa.

Transição não radioativa: – O elétron  $2P_z$  enquanto relaxa empurra o fon molecular para uma das semivacâncias, ficando portanto inteiramente localizado na semivacância oposta. Em virtude da maior afinidade eletrônica dessa vacância em relação às semivacâncias ocupadas pelo elétron  $2P_z$ , essa relaxação  $2P_z \rightarrow 1s$  pode fornecer energia cinética suficiente para que a molécula  $X_2$  mova-se na direção  $\langle 110 \rangle$  numa sequência de colisões e reposições estabilizando-se afastado na semivacância ocupada pelo

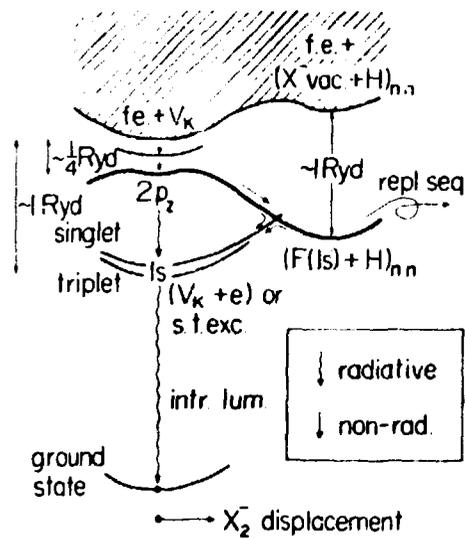


Figura 1 - Diagrama Esquemático (Proposto por Toyozawa<sup>(38)</sup>) dos Mecanismos Envolvidos na Formação de Defeitos em Haletos Alcalinos ( $T < 10$  K), Submetidos à Radiação Ionizante

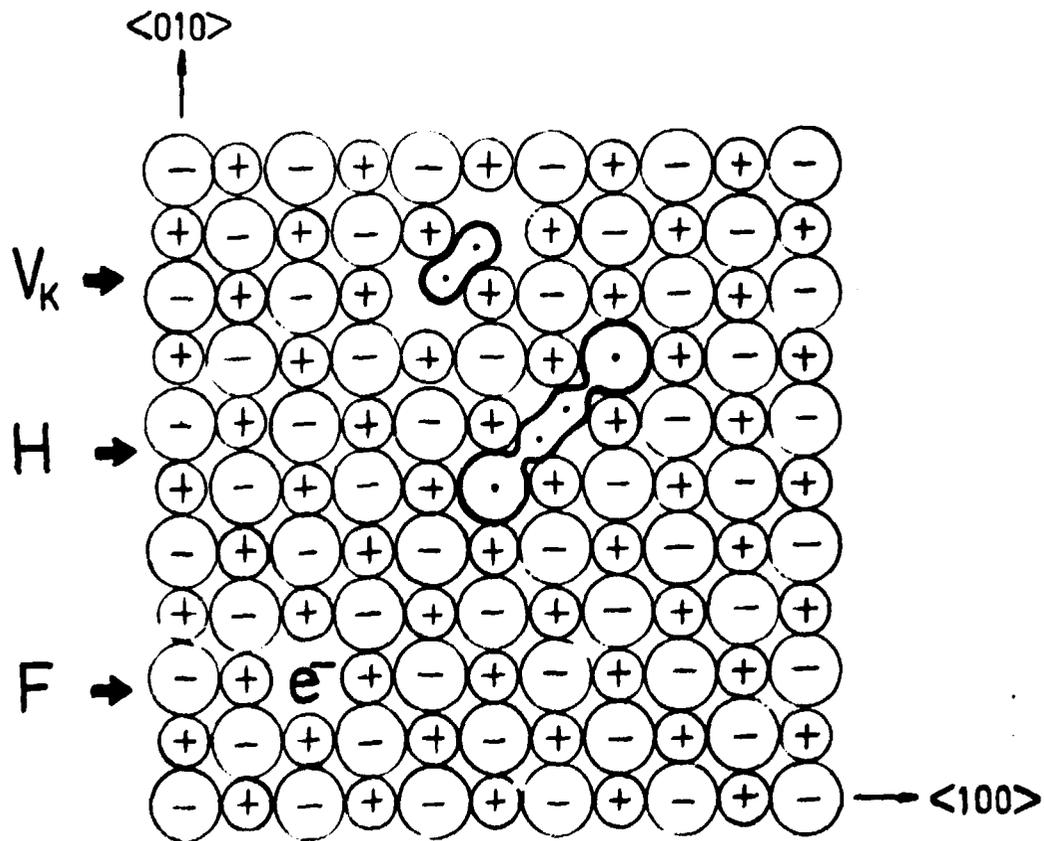


Figura 2 - Configuração dos Centros  $V_K$ , H, F em uma Rede do Tipo NaCl

elétron no estado  $1s$  (centro F), na forma de um "crowdion" (centro H). Pode ocorrer também que a molécula não receba energia cinética para mover-se, resultando numa relaxação do sistema (F(1s) + H) para uma situação onde o elétron ocupa o estado  $1s$  do centro  $V_K$ , conforme é indicado na Figura 1.

Transição radioativa: — O elétron  $2p_z$  do centro  $V_K$  emite um foton de energia aproximadamente  $2\text{ eV}$  indo para o estado  $1s$  do mesmo. Finalmente o sistema composto pelo elétron  $1s$  mais centro  $V_K$  decai por emissão luminescente e a rede recompõe-se.

É importante notar que existem dois canais competindo; um conduzindo à formação de centros de cor (centros F e H) e o outro conduzindo à luminescência intrínseca e portanto não produzindo defeitos na rede (Figura 2).

## II.2 — As principais Propriedades do Centro $\text{OH}^-$

As impurezas  $\text{OH}^-$  quando incorporados substitucionalmente nos haletos alcalinos dão quatro tipos de absorção óptica: eletrônica, vibracional, rotacional e libracional<sup>(5,9,34)</sup>. A absorção eletrônica origina a formação de uma banda de absorção localizada na região espectral do ultravioleta, próxima à absorção fundamental eletrônica do cristal, larga e sem estrutura, apresentando um pequeno estreitamento à baixas temperaturas. A intensidade de oscilador varia entre 0,1 e 0,2 (para sete haletos alcalinos diferentes). Esses pequenos valores para a intensidade de oscilador da banda UV permitem a conclusão de que devem existir mais transições envolvendo energias maiores mas que são encobertas pelas bandas de exciton do cristal<sup>(39)</sup>.

A posição do máximo da banda segue a relação empírica de Molwo-Ivey que relaciona a distância  $d$  entre os vizinhos mais próximos e a frequência do máximo da banda<sup>(6)</sup>:  $\nu_{\text{max}} = 691d^{0,95}$  (3). Uma relação linear desse tipo reforça o argumento de Köstlin<sup>(21)</sup> que assume ser a banda de absorção ultravioleta do  $\text{OH}^-$  devida a uma transição eletrônica análoga a que ocorre na primeira absorção de excitons nos cristais haletos alcalinos<sup>(16)</sup>. Para o espectro de absorção de excitons, Hilsch e Pohl, consideram que o efeito primário da absorção de um foton é o da transferência de um elétron de um átomo de halogênio para um átomo alcalino vizinho mais próximo ou mecanismo de absorção por troca de carga. A energia requerida nesse processo é dada por<sup>(19)</sup>  $h\nu = E_A - E_I + \frac{\alpha_M e^2}{\Gamma_0}$  (4) onde  $E_A$  é a afinidade eletrônica do halogênio,  $E_I$  a energia de ionização do átomo alcalino,  $\alpha_M$  a constante de Madelung e  $\Gamma_0$  a distância entre os vizinhos mais próximos. Essa relação tem sido usada para prever as posições das bandas de absorção óptica provocadas por impurezas dos íons de halogênios<sup>(25)</sup>. Considerando a equivalência entre o número de elétrons da camada mais externa do íon  $\text{OH}^-$  e do íon de halogênio é assumido um processo análogo para a absorção UV do  $\text{OH}^-$ . Kapphan<sup>(16)</sup> calculou as posições dos máximos das bandas de absorção UV do  $\text{OH}^-$  para onze haletos alcalinos, com base nesse modelo de transferência de carga, utilizando a equação (4) e comparou com os valores calculados pela relação de Molwo-Ivey (3) tendo obtido uma concordância dentro de 93%. Com base no modelo de transferência de carga pode-se explicar qualitativamente que a banda de absorção UV do  $\text{OH}^-$  se refere à transição eletrônica do estado fundamental do  $\text{OH}^-$  para o estado excitônico da rede. A sub-estrutura observada no espectro de emissão dos centros  $\text{OH}^-$ <sup>(20,28)</sup> refere-se à transições do estado eletrônico excitado para os diversos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental.

Cálculos teóricos da transição UV do íon  $\text{OH}^-$  efetuados por Chase e Dick<sup>(3)</sup> utilizando a função de onda do estado eletrônico fundamental para o  $\text{OH}^-$  livre e o modelo de transferência de carga, mostraram razoável concordância entre os valores das energias da transição calculados e os medidos, não explicando o fator de anisotropia  $g \approx 0,3$  obtido experimentalmente.

A absorção vibracional<sup>(4)</sup> do íon molecular  $\text{OH}^-$  consiste numa banda do infravermelho próximo (cerca de  $2,7\ \mu$ ) provocada pela excitação óptica do modo vibracional de "respiração" de

molécula  $\text{OH}^-$ . A absorção vibracional<sup>(4)</sup> no infravermelho distante ( $\sim 0,035$  eV) pode ser interpretada como uma excitação óptica de uma vibração angular do íon  $\text{OH}^-$  ao redor das suas orientações de equilíbrio na rede cristalina.

O defeito  $\text{OH}^-$  apresenta um momento de dipolo elétrico permanente podendo portanto ser orientado num campo elétrico apresentando fenômeno de dicroísmo elétrico<sup>(39)</sup>. Isto significa que um campo elétrico induz diferenças no coeficiente de absorção para luz polarizada em diferentes direções e está diretamente relacionado ao comportamento paraelétrico dos dipolos. Qualquer centro substitucional possuindo dipolo elétrico pode ser assumido estar confinado pelo potencial cristalino em n direções de equilíbrio correspondendo classicamente a um estado fundamental orientacional n-vezes degenerado. Essa degenerescência é removida pela aplicação do campo elétrico e numa temperatura de equilíbrio a população desses níveis será dada pela distribuição de Boltzmann. Excitações ópticas de um centro de dipolo produzem diferentes absorções quando os dipolos são excitados paralelamente ou perpendicularmente ao seu eixo (polarização  $\sigma$  ou  $\pi$  respectivamente). O alinhamento dos dipolos pelo campo elétrico aplicado deve produzir mudanças no coeficiente de absorção óptica. Essas mudanças foram medidas quantitativamente para a absorção eletrônica UV do  $\text{OH}^-$  e interpretadas como segue:

- 1) O centro  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos possui dipolo elétrico ( $p \sim 1eA$ ) e está confinado pelo potencial cristalino nas seis direções  $\langle 100 \rangle$ .
- 2) A mesma transição eletrônica espectral realiza-se paralelamente ( $//$ ) e perpendicularmente ( $\perp$ ) ao eixo molecular com intensidade de oscilador diferente ( $f_{//} / f_{\perp} \sim 0,3$ ).

### 11.3 – Luminescência, Termoluminescência e Fotodissociação do Íon Substitucional $\text{OH}^-$ nos Haletos Alcalinos

A excitação óptica da transição responsável pela banda de absorção UV conduz a um retorno radioativo (luminescência ou não radioativo<sup>(20,28)</sup> ou provoca a fotodissociação do íon  $\text{OH}^-$ <sup>(2,31)</sup>.

#### 11.3.1 – Fluorescência do $\text{OH}^-$

Köstlin<sup>(20)</sup> concluiu que a fluorescência observada no  $\text{KB}_2\text{O}_7$ : $\text{OH}^-$  está relacionada com transições radioativas da molécula excitada. Como aos máximos mais intensos correspondem as energias maiores, esse fato sugere que as transições de emissão a partir de um estado excitado findam nos níveis vibracionais com  $n = 0, 1, 2, \dots$  do estado fundamental da molécula. O desvio de Stokes observado é muito mais proveniente da relaxação da rede (após a excitação e emissão pela molécula) do que da relaxação molecular. É observado também um forte acoplamento dos estados eletrônicos da molécula com as vibrações da rede em virtude da largura da banda de emissão e do seu alargamento com a temperatura.

#### 11.3.2 – Fotodissociação do $\text{OH}^-$

Kerkhoff<sup>(17)</sup> estudou a fotodissociação do  $\text{OH}^-$  e forneceu a primeira equação para o processo de dissociação;



onde o símbolo □ significa ocupação substitucional, e o índice  $i$  representa ocupação intersticial na rede. Uma fotodissociação correspondente é também observada nos haleto alcalinos dopados com íons  $\text{SH}^-$  (12),  $\text{SeH}^-$  (7) e  $\text{TeH}^-$  (23).

A equação (5) é sustentada fortemente por medidas de ESR e ENDOR<sup>(5)</sup> indicando sem dúvida a presença dos átomos de hidrogênio em posições intersticiais (centro  $U_2$ ). O centro  $O^-$  possui uma banda de absorção eletrônica na região da absorção fundamental do cristal, não sendo possível estudá-lo por técnicas de absorção óptica. A sua estrutura microscópica ainda é uma incógnita. Os centros  $U_2$  ( $H_1^0$ ) e  $O^-$  são os produtos primários da fotodissociação do  $\text{OH}^-$  dependendo da técnica utilizada no processo de irradiação. Para obter-se os centros  $U_2$  e  $O^-$  como os produtos finais do processo de dissociação do  $\text{OH}^-$  deve-se irradiar a amostra durante um intervalo de tempo relativamente curto, com luz monocromática na região próxima do máximo da absorção eletrônica do  $\text{OH}^-$ . Exposições longas e o uso de luz não monocromática produzem reações secundárias conduzindo à formação de centros como  $U$ ,  $U_1$ ,  $\alpha$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $V_1$ <sup>(2,31)</sup>. Os centros  $U_2$  produzidos na fotodissociação do  $\text{OH}^-$  tornam-se instáveis termicamente a temperaturas acima de 110K<sup>(17)</sup> em KCl.

### 11.3.3 – Termoluminescência do $\text{OH}^-$

Köstlin<sup>(20)</sup> utilizando uma amostra de  $\text{KB}_3\text{O}_8:\text{OH}^-$  encontrou um pico termoluminescente próximo de 145 K durante a destruição térmica dos centros  $U_2$ . Uma análise mais detalhada da curva do decaimento da absorção óptica dos centros  $U_2$  e da termoluminescência, ambas registradas simultaneamente sob condição de aquecimento linear, revelaram que a intensidade luminescente é rigorosamente proporcional à razão do decaimento dos centros  $U_2$ . Observou também que a distribuição espectral dessa luminescência é idêntica à fluorescência do  $\text{OH}^-$  quando medida na temperatura do "annealing", concluindo finalmente que os átomos de hidrogênio (centro  $U_2$ ) libertados de suas armadilhas intersticiais recombina-se com os íons  $O^-$  formando moléculas de  $\text{OH}^-$  no estado excitado e que, a seguir, se desexcitam por emissão luminescente. A eficiência observada nesse processo é de  $\sim 0,2$  quanta luminescente por centro  $U_2$  destruído (supondo que todo  $(\text{OH}^-)^*$  (excitado) produzido se desexcite por emissão luminescente) deixando essa questão em aberto se a recombinação para formar moléculas  $(\text{OH}^-)^*$  é o mecanismo predominante induzido pela instabilidade térmica dos centros  $U_2$ . Köstlin<sup>(20)</sup> observou também um pequeno pico perto de 120K que depende do intervalo de tempo entre o término da irradiação (à  $T = 80\text{K}$ ) e o início do "annealing".

### 11.4 – O Centro $U_2$ e suas Principais Propriedades

O defeito  $U_2$  é basicamente um átomo neutro de hidrogênio ocupando uma posição intersticial na rede. Um KCl torna-se termicamente próximo de 110K migrando pelo cristal dando origem a novas imperfeições na rede<sup>(26)</sup>. Ele pode ser reproduzido a partir da fotodissociação, em baixas temperaturas, de moléculas substitucionais  $\text{XH}^-$  nos haleto alcalinos, onde X representa os seguintes elementos: O, S, Se, Te. Vários estudos de absorção óptica<sup>(8)</sup> e do espectro de ressonância<sup>(36)</sup> do  $U_2$  na presença de vários anti-centros  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $\text{Se}^-$  e  $\text{Te}^-$  não mostraram diferenças entre eles. Até o presente nada se sabe sobre uma possível interação entre o defeito  $U_2$  e o seu anti-centro  $O^-$ .

Quando aprisionado na posição intersticial o átomo de hidrogênio possui uma banda de absorção eletrônica na região do ultravioleta. A transição responsável por essa banda foi primeiramente descrita por Kerkhoff como a excitação de um buraco positivo que no estado eletrônico fundamental do centro  $U_2$  está principalmente ligado ao hidrogênio e no estado excitado está ligado mais fortemente aos quatro íons de halogênios vizinhos mais próximos<sup>(23)</sup>. Kurz<sup>(23)</sup> sugeriu que o primeiro processo a ocorrer após a excitação do  $U_2$  é a relaxação não cúbica da rede onde o íon de hidrogênio desloca-se ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  e os íons de halogênio na direção  $\langle 110 \rangle$ . Inicialmente, o buraco é excitado opticamente, espalhando-se entre os íons de halogênio; logo em seguida há uma relaxação não cúbica da rede provocando uma mudança no potencial e polarização da distribuição de carga tornando o buraco

mais localizado. Nessa situação pode ocorrer ou uma aniquilação entre o elétron e o buraco mais localizado restaurando a rede ou um escape a essa aniquilação conduzindo à formação de novas imperfeições.

## II.5 – Objetivo

Tem-se como principal objetivo deste trabalho estudar e discutir os defeitos e mecanismos envolvidos na formação e destruição do defeito  $\text{H}_2\text{O}^-$  comparando com o que foi pronosticado por Rusch e Seidel<sup>(33)</sup>. Será discutido também o modelo estrutural para o defeito  $\text{H}_2\text{O}^-$  proposto por Rusch e Seidel<sup>(32,33)</sup>, com base em estudos de absorção óptica e fotodissociação do  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Portanto nos capítulos a seguir serão abordados principalmente os seguintes aspectos:

### Estudo Termodinâmico do $\text{H}_2\text{O}^-$

- cinética de formação.
- produção de  $\text{H}_2\text{O}^-$  em diversos haletos alcalinos.
- cinética de destruição e formação de centros F.

### Propriedades ópticas do $\text{H}_2\text{O}^-$

- espectro de absorção óptica eletrônica e sua estrutura nos diversos haletos alcalinos.
- mudança da forma e dos máximos da banda em função de T.
- absorções infravermelhas de modos vibracionais localizados e efeito isotópico.
- fotodissociação do  $\text{H}_2\text{O}^-$  e sua dependência com a temperatura.

## III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, EQUIPAMENTO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A necessidade de medidas ópticas a baixas temperaturas advém dos seguintes motivos:

- 1)  $\text{OH}^-$  fotodissocia-se efetivamente somente em temperaturas abaixo de 150K<sup>(26)</sup>.
- 2) O centro  $\text{U}_2$  é termicamente estável abaixo de 100K para a maioria dos haletos alcalinos.
- 3) O centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  é termicamente estável abaixo de 250K.

### III.1 – Equipamento Experimental

Montou-se um arranjo experimental móvel capaz de produzir temperaturas baixas na amostra a ser estudada com técnicas ópticas. Um esquema dessa montagem com os conjuntos descritos a seguir pode ser visto na Figura 3. Este arranjo compõe-se do seguinte:

- 1) Sistema de vácuo
- 2) Sistema de gás de troca

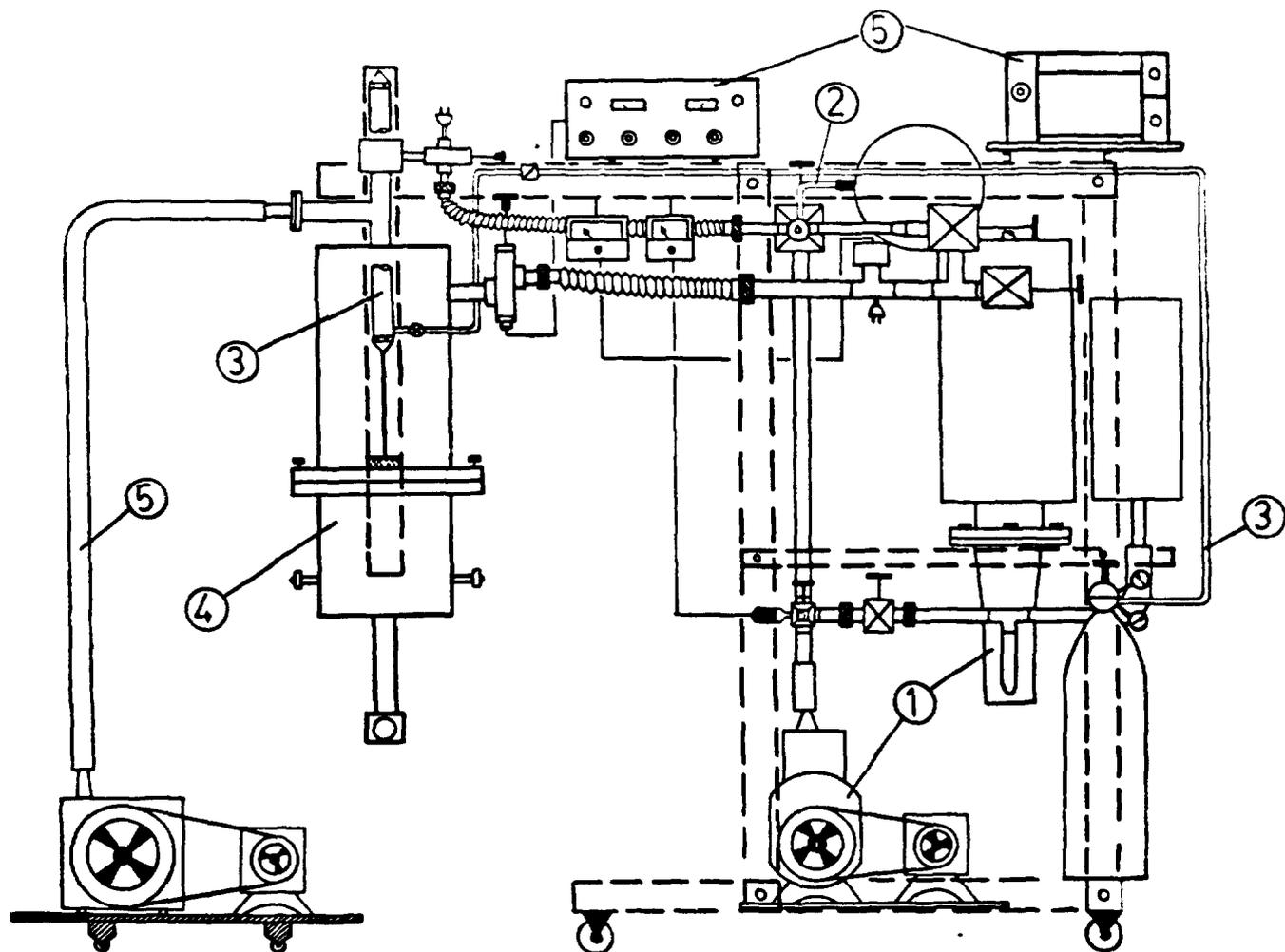


Figura 3 – Esquema da Montagem do Equipamento para Medidas de Absorção Óptica a Baixa Temperatura. (1) Sistema de Vácuo ; (2) Sistema de Gás de Troca ; (3) Sistema Pneumático ; (4) Criostato Óptico ; (5) Controlador de Temperatura

- 3) Sistema pneumático
- 4) Criostato óptico
- 5) Controlador de temperatura.

O conjunto de vácuo mecânico opera dinamicamente com  $30 \mu$  e está em série com o do alto vácuo com bomba de difusão que opera dinamicamente com  $2 \times 10^{-6}$  torr. Ambos desempenham um papel importante no funcionamento de todo o sistema de baixa temperatura pois eles trabalham continuamente no decorrer dos experimentos, às vezes de 100 horas, mantendo o alto vácuo nas câmaras internas do criostato. O conjunto pneumático tem uma função auxiliar, pois ajusta a altura do eixo óptico do criostato com o eixo do espectrofotômetro. O conjunto para gás de troca tem por finalidade servir como chave térmica possibilitando o contato térmico da amostra com o banho, pela introdução de gás He na câmara de troca ou a interrupção da condução térmica entre o banho frio e a amostra retirando-se o gás de troca e efetuando-se vácuo mecânico ou alto vácuo dentro da câmara de troca. O conjunto para medidas ópticas à baixa temperatura tem como componente principal o criostato Janis que será descrito no item seguinte. Os conjuntos restantes também serão descritos nos itens a seguir.

### III.2 – Criostato e Porta Amostra

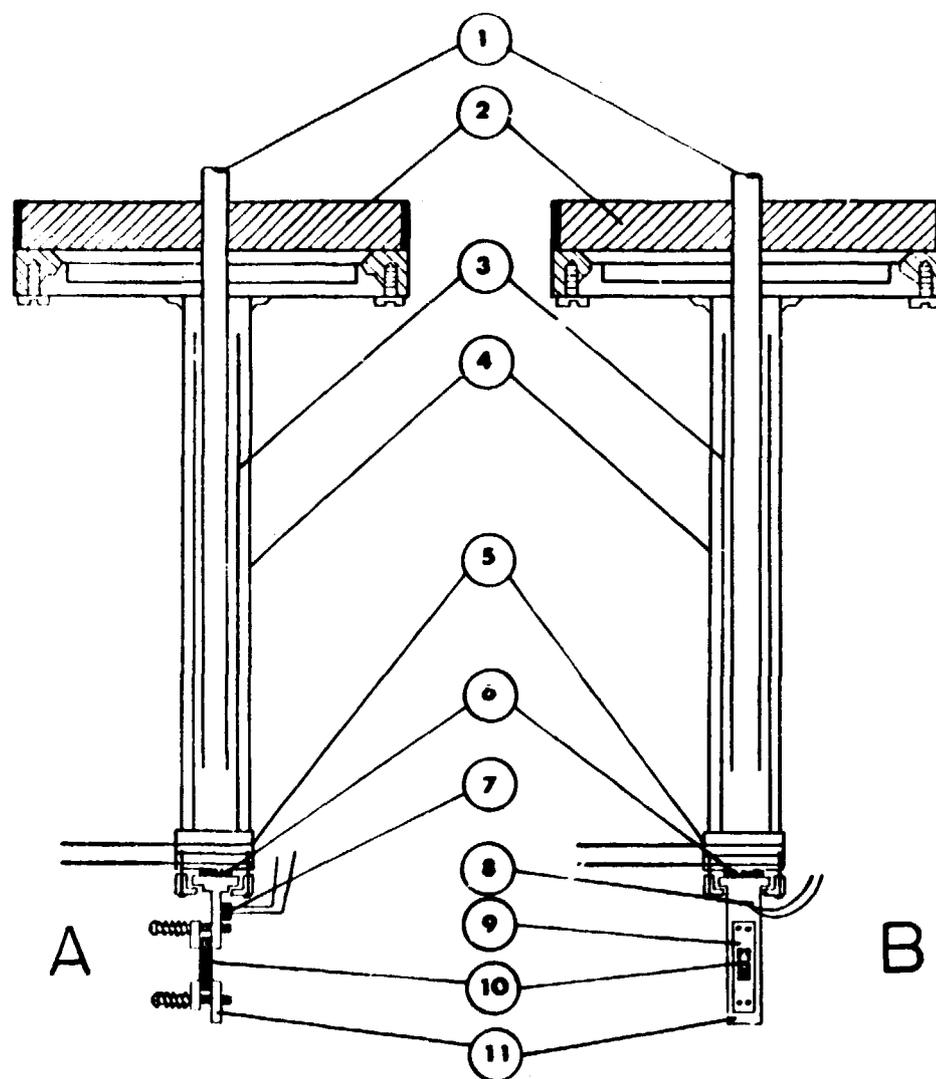
Todas as medidas ópticas e tratamentos térmicos nas amostras foram realizados utilizando um criostato óptico modelo 8DT fabricado pela "Janis Research Company, Stoneham Mass". Ele foi projetado para operar com He e/ou N líquido, possuindo dois tanques concêntricos sendo que no mais externo, introduz-se N líquido e no mais interno He ou N líquido dependendo das condições experimentais. Nesse trabalho operou-se com nitrogênio líquido dentro dos tanques internos do criostato.

O criostato possui três acessos ópticos (dois alinhados) permitindo as geometrias paralela e perpendicular ao eixo óptico de medida (Figura 4), possibilitando ainda as trocas das janelas de acordo com o tipo de medida e da transparência requerida; na região do infravermelho (janela do KCl ou infrasil) na região do visível – ultravioleta (janela de safira ou suprasil). Em contato com o banho de He ou N líquido encontra-se uma ponta tubular de aço inox denominada câmara do gás de troca onde introduz-se gás He para efetuar o contato térmico entre o banho criostático e o porta amostra. No interior dessa câmara existem dois tubos concêntricos de cobre, soldados em extremidades opostas, sem haver contato mecânico entre suas paredes mas que estão suficientemente próximas para facilitar a condutividade térmica quando o gás for introduzido.

Na extremidade oposta a do contato com o banho há um elemento resistor ( $4 \text{ W } 25 \Omega$ ) que é alimentado externamente por um Variac ou por um controlador de temperatura Modelo DTC-500 da "Lake Shore Cryotronics Inc.", quando for necessário aquecer a amostra controladamente. A temperatura na amostra pode ser variada lenta ou bruscamente de acordo com a tensão aplicada (2 – 10 volts) nos terminais do elemento resistor, combinada com uma mudança na pressão do gás de troca.

O porta amostra é constituído por um único bloco de cobre laminado na forma de "L" e preso por quatro parafusos na extremidade da câmara de troca por uma flange de cobre (Figura 4) que permite a rotação completa do porta amostra. Para melhorar o contato térmico entre o porta amostra e a extremidade da câmara de troca colocou-se folhas de índium entre as duas superfícies de contato. O porta amostra pode ser preso nessa extremidade de modo a satisfazer as condições de geometria paralela ou perpendicular (Figura 4).

### III.3 – Preparação das Amostras



câmara do gás de troca e porta amostra

Figura 4 – Câmara do Gás de Troca e Porta Amostra. (1) Entrada do Gás de Troca HE; (2) Banho de Nitrogênio ou Hélio Líquido; (3) Tubo Concêntrico; (4) Câmara do Gás de Troca; (5) Elemento Aquecedor; (6) Folhas de Índium; (7) Termistor; (8) Termopar; (9) Máscara; (10) Amostra; (11) Bloco de Cobre. A – Geometria Paralela. B – Geometria Perpendicular

Os cristais de haletos alcalinos utilizados neste trabalho são todos ultrapuros com várias concentrações da impureza  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{17} \text{ OH}^-/\text{cm}^3$ ), provenientes do "Crystal Growth Laboratory, University of Utah". As amostras foram clivadas no plano (1, 0, 0) com espessuras variando entre 0,7 mm e 1,02 mm de acordo com o caminho óptico desejado. A seguir a amostra é presa ao porta amostra por uma moldura comprimida por quatro parafusos com molas (Figura 4). Para medidas de transições eletrônicas no visível e ultravioleta a amostra é colocada de acordo com a geometria paralela mostrada na Figura 4. Já em medidas de transições vibracionais (no infravermelho) utiliza-se a geometria perpendicular para aumentar o caminho óptico. Para evitar o "by pass" dos raios de luz (luz espúria) o cristal foi mascarado com uma fita adesiva de alumínio).

#### III.4 – Medida e Controle de Temperatura

A medida da temperatura da amostra é efetuada utilizando-se um termopar de cobre-constantan com referência à  $0^\circ\text{C}$ , obtida utilizando-se o "Ice point reference" da "Kaye Instruments", ou gelo picado, fora do criostato. A ponta do termopar (junção entre os dois fios do termopar) foi isolada eletricamente por uma cola GE Varnish 7064 e presa no porta amostra por um parafuso. As extremidades opostas são conectadas com fios de cobre e colocadas num banho termostático à  $0^\circ\text{C}$  ou na referência zero. A corrente elétrica induzida pela diferença de temperatura entre a ponta do termopar e a referência é amplificada e registrada num graficador HP 7100 BM "Strip Chart Recorder". O valor da temperatura é obtido utilizando-se uma tabela tipo – T da "Omega Engineering Inc.". O erro na medida da temperatura é estimado em  $\pm 1\text{K}$ . O controle de temperatura acima de 77K foi efetuado manualmente, variando a tensão no resistor (que está em contato com o porta amostra) e a pressão do gás na câmara de troca, onde um equilíbrio (não estático) é atingido após  $\sim 30$  min. A temperatura na amostra pode ser mantida com uma oscilação de  $\sim 8\%$  em torno da temperatura desejada, com apenas pequenas alterações na tensão e pressão do gás.

Temperaturas abaixo de 77K foram atingidas solidificando o nitrogênio líquido contido no tanque mais interno do criostato. Para tal, introduz-se inicialmente uma pequena quantidade de nitrogênio líquido dentro do tanque interno e abaixa-se a pressão de vapor do banho bombeando sobre o nitrogênio líquido, conforme é mostrado na Figura 3. À medida que a pressão sobre o N líquido vai diminuindo a temperatura na amostra vai baixando lentamente até se estabilizar em torno de 52K (temperatura de nitrogênio sólido) após  $\sim 30$  min. do início do bombeamento. A amostra pode permanecer aproximadamente umas 20 horas nessa temperatura durante esse regime dinâmico de bombeamento.

#### III.5 – Medidas de Absorção Óptica

O sistema utilizado (Figura 3) oferece grande versatilidade nas medidas de absorção óptica pois ele pode ser transportado facilmente de um espectrofotômetro para outro. Também pode-se facilmente igualar as alturas dos feixes ópticos do criostato com o do espectrofotômetro. Para medidas de absorção óptica no intervalo entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $350 \text{ cm}^{-1}$  utilizou-se o "Perkin-Elmer Modelo 180 Spectrophotometer" com duplo feixe. Cuidados especiais tais como evitar a absorção óptica pelo vapor de água da atmosfera ao redor das janelas ópticas do criostato, introduzindo nitrogênio gasoso na região de medida, foram realizados para diminuir absorções indesejadas. Para medidas de absorção óptica no intervalo entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $52000 \text{ cm}^{-1}$  utilizou-se o "Carl Zeiss DMR-21 Spectrophotometer" com prisma de quartzo monocromador M4Q III com duplo feixe (um para medida e o outro para referência). A resolução obtida com o "Carl Zeiss DMR-21" (M4Q III) foi em torno de 1 nm. A resolução obtida com o PE-180 variou de  $0,6$  a  $5 \text{ cm}^{-1}$  de acordo com as exigências experimentais.

A determinação da concentração dos centros envolvidos nesse trabalho foi obtida usando-se a conhecida fórmula de Smakula:

$$Nf = \text{Cte} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_{\text{max}} H \quad (6)$$

onde:

$N$  = concentração de defeitos em  $\text{cm}^{-3}$

$f$  = intensidade de oscilador

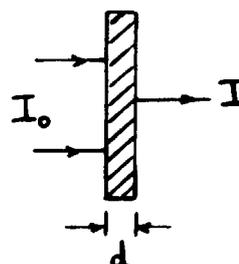
$n$  = índice de refração do cristal no máximo da banda

$K$  = constante de absorção

$H$  = largura da banda na metade do seu máximo

A densidade óptica medida pelo espectrofotômetro está relacionada com a constante de absorção da seguinte maneira: O decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dada por:

$$I = I_0 e^{-Kd}$$



(7)

onde  $d$  é a espessura do cristal. A densidade óptica (D.O.) é definida como  $D.O. = \log \frac{I_0}{I}$  tal que a constante de absorção seja:

$$K = \frac{2.303 (D.O.)}{d} \quad (8)$$

### III.6 – Métodos de Irradiação

Todos os processos de irradiações e iluminações descritos nesse trabalho foram realizados a baixas temperaturas com as amostras no criostato óptico. As amostras contendo íons de impureza  $\text{OH}^-$  foram inicialmente submetidas a um processo de irradiação à 50 ou 77K com luz monocromática de comprimento de onda próximo ao máximo da absorção do  $\text{OH}^-$ , na temperatura da irradiação. Como esses máximos de absorção estão na região do ultravioleta foi usado um conjunto "Bausch-Lomb" para irradiação, (Figura 5) com lâmpada de Xenon de 150 watts proveniente da Hanovia 901C-11, fonte de alimentação para a lâmpada e um monocromador com grade de 2700 ranhuras/milímetros # 33-86-01. A largura da banda passante é  $\sim 20$  nm. Em geral, espectros de ordem mais alta não foram eliminados. Em todos os processos de irradiação utilizando esse conjunto usou-se a fenda de entrada e de saída do monocromador com 6 mm.

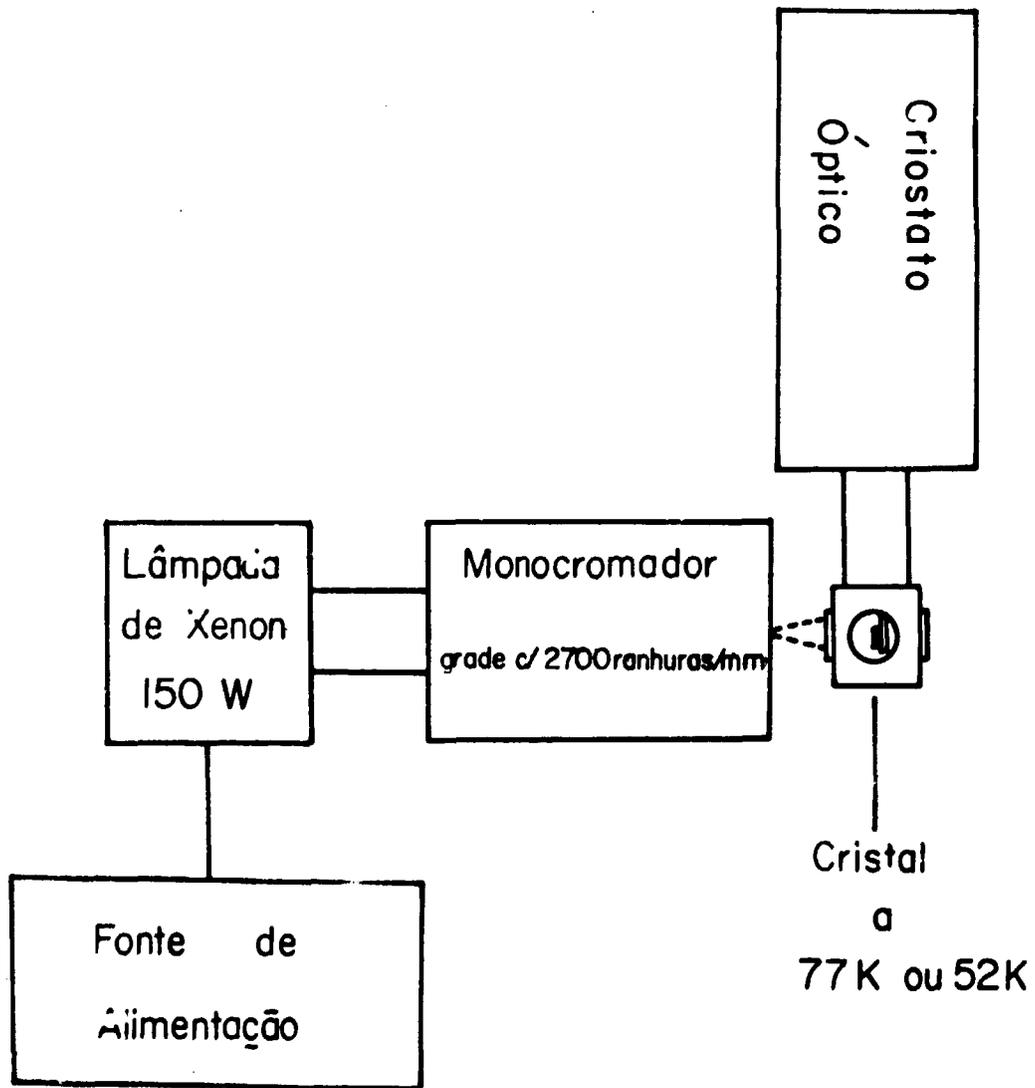


Figura 5 – Diagrama Esquemático do Conjunto para Irradiação UV

Nos experimentos de fotodissociação do  $\text{H}_2\text{O}^-$  foi utilizado a geometria oferecida pelo espectrofotômetro "Carl Zeiss DMR-21" e sua fonte de luz monocromática. Para isso eliminou-se o feixe de referência (colocando-se em "single beam") do espectrofotômetro e abriu-se a fenda de entrada de luz no monocromador. Geralmente utilizou-se a fenda de entrada com 1 mm de largura e a fenda tipo S-5 na saída do feixe monocromático.

### III.7 – Tratamento Térmico

Todos os tratamentos térmicos foram realizados com as amostras dentro do criostato cujo procedimento é o seguinte:

Retira-se o gás He da câmara de troca fazendo vácuo na mesma e aplica-se uma tensão constante (4 a 8 volts) nos terminais do elemento resistor, para o aquecimento da amostra. Dessa forma, consegue-se elevar a temperatura da amostra, inicialmente à 50K ou 77K até 300K no máximo (dependendo da exigência experimental) com uma razão de aquecimento constante e reprodutível. Para esfriar a amostra, a tensão no elemento resistor é desligada e é introduzido gás He na câmara de troca provocando um decréscimo lento da temperatura na amostra, com queda exponencial. A seguir serão descritos dois tipos de procedimentos experimentais utilizados durante o tratamento térmico, com o fim de se obter maiores informações sobre a cinética de formação dos defeitos envolvidos.

#### 1) Acompanhamento Dinâmico

Aqui, simultaneamente ao tratamento térmico, acompanha-se a subida da temperatura (na amostra) com um termopar (cobre-constantan) e a variação da densidade óptica para um comprimento de onda (de medida) fixo ou para o espectro todo em intervalos de tempo previamente estabelecidos. Essas cinéticas de mudança na absorção óptica da amostra durante seu tratamento térmico, são medidas utilizando ou o "Carl Zeiss" ou o PE-180, dependendo da região espectral de interesse. Dessa maneira tem-se uma correspondência entre o tempo e a temperatura (obtida pela curva registrada num graficador) obtendo-se portanto a densidade óptica versus temperatura, para um comprimento de onda fixo.

#### 2) Tratamento Térmico Pulsado

Esse método foi utilizado nos estudos mais detalhados sobre os processos intermediários envolvidos na formação e destruição térmica de certos defeitos (por exemplo o  $\text{H}_2\text{O}^-$ ). O método consiste em aplicarmos pulsos de temperatura alternados, onde a temperatura máxima atingida num certo pulso é sempre maior do que a do pulso imediatamente anterior, (Figura 6). Para a aplicação de um pulso de temperatura, faz-se vácuo na câmara de troca e aplica-se uma tensão (idêntica para todos os pulsos) nos terminais do resistor, fazendo com que a temperatura na amostra cresça de maneira reprodutível (aproximadamente linear) até atingir um  $T_{\text{max}}$  onde desliga-se a tensão aplicada e introduz-se gás He na câmara de troca. A temperatura decresce exponencialmente até estabilizar-se em um mínimo que é igual para todos os pulsos. Após cada pulso de temperatura o espectro de absorção óptica (eletrônico ou vibracional) da amostra, na temperatura  $T_{\text{min}}$ , é medido. Por fim, tem-se a densidade óptica de qualquer ponto do espectro em função de  $T_{\text{max}}$ .

## IV – RESULTADOS E CONCLUSÕES I

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos à partir do estudo da cinética de formação e destruição dos vários defeitos produzidos (no intervalo de temperatura de 52K a 300K) utilizando a técnica de absorção óptica.

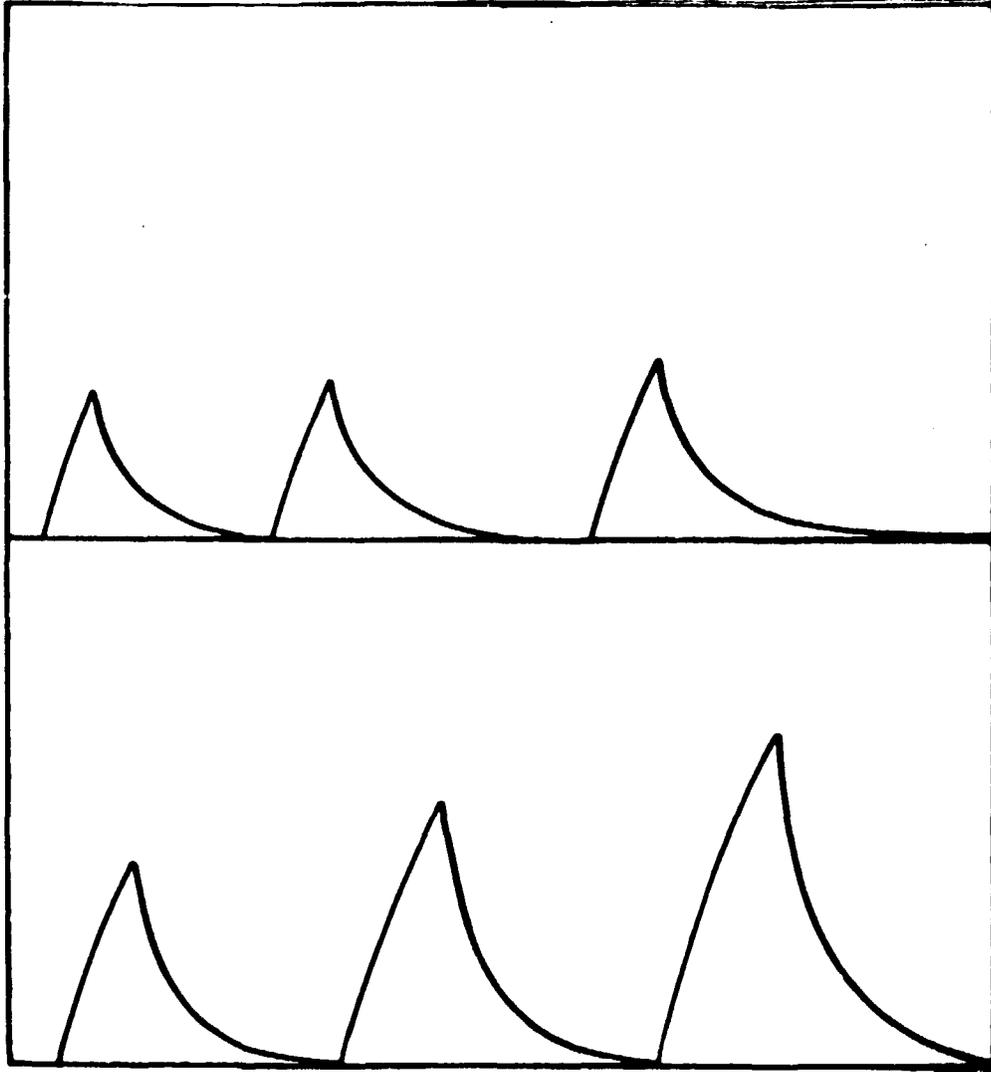


Figura 6 – Formato dos Pulsos de Temperatura, Utilizados nos Experimentos com Tratamento Térmico Pulsado

Como já foi mencionado no capítulo II, o íon substitucional  $\text{OH}^-$  nos haletos alcalinos dissocia-se sob irradiação UV à temperaturas abaixo de 200K. Para temperaturas abaixo ou da ordem de 100K, essa dissociação produz centros  $\text{U}_2(\text{H}_1^0)$  e  $\text{O}^-$ , Figura 7, de acordo com a seguinte equação<sup>(17)</sup>:



Nos diversos experimentos realizados neste trabalho, obteve-se conversões de  $\text{OH}^-$  em  $\text{U}_2$  da ordem de 35% da concentração inicial do defeito  $\text{OH}^-$  ( $\sim 10^{18} \text{OH}^-/\text{cm}^3$ ). Essa conversão foi obtida submetendo-se as amostras à irradiações monocromáticas de comprimento de onda coincidente com o máximo da absorção eletrônica do  $\text{OH}^-$  à 77K, durante  $\sim 15$  horas.

#### IV.1 – Comportamento Termodinâmico dos Produtos e Sub-Produtos do $\text{OH}^-$

A partir de uma certa concentração de defeitos  $\text{U}_2$ ,  $\text{O}^-$  e  $\text{OH}^-$  obtida após a dissociação do  $\text{OH}^-$ , diversos defeitos intermediários e finais foram obtidos por ativação térmica do cristal, resultantes das diferentes associações e/ou reações dos defeitos iniciais. A seguir apresentar-se-á os resultados das diversas observações experimentais dos vários sub-produtos obtidos em diferentes intervalos de temperatura, bem como a identificação de uma nova forma do defeito  $\text{U}_2$ , que foi denominado de  $\text{U}_{2x}$ , sendo este centro desconhecido até o presente.

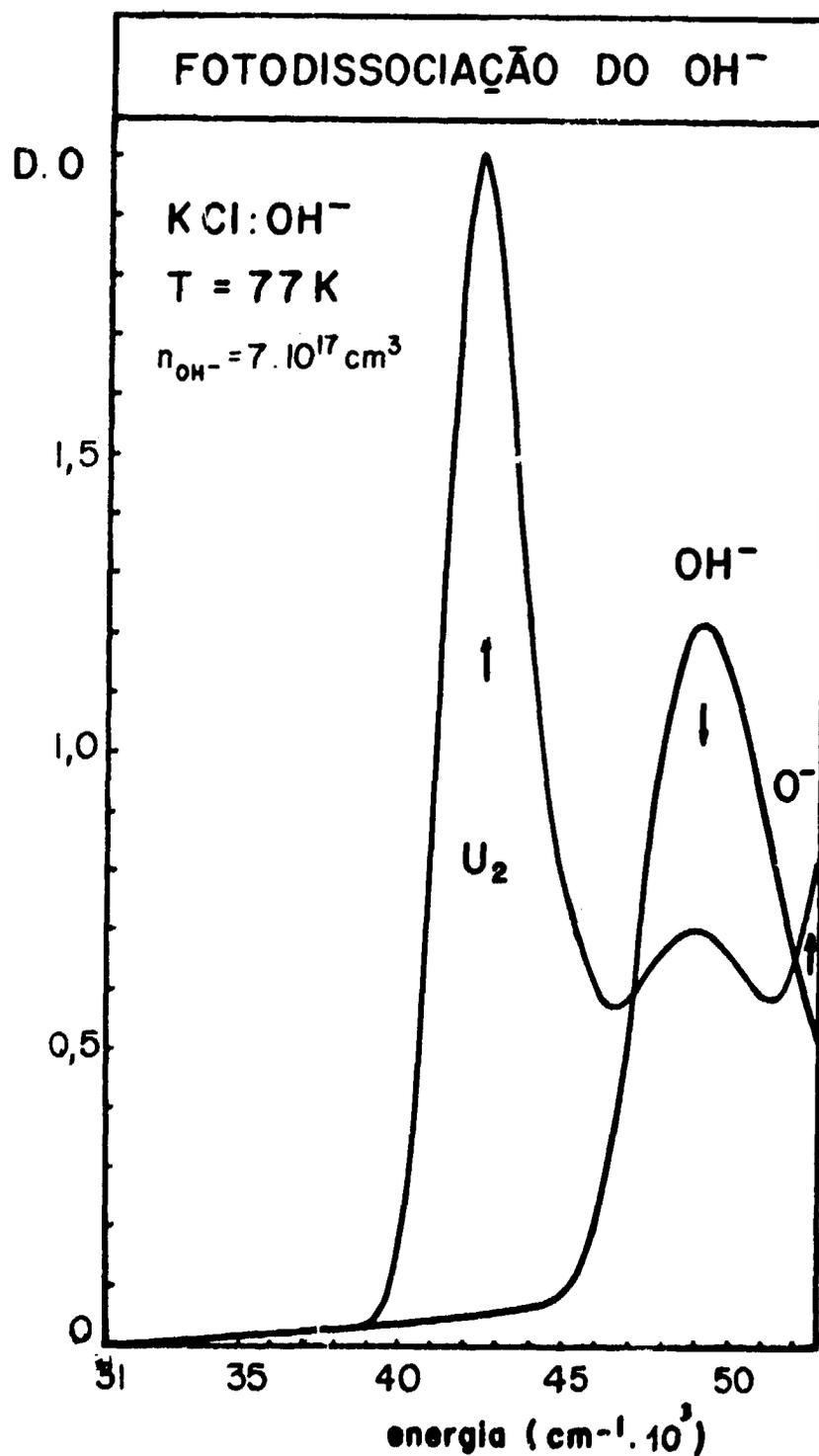
Os centros  $\text{U}_2$  produzidos nos diversos haletos alcalinos, conforme técnica já descrita, apresentam espectros de absorção eletrônica com "splittings" devido à interação spin órbita conforme mencionado na literatura<sup>(8)</sup>. Esses "splittings" são maiores para os cristais KBr e RbBr. A banda de absorção eletrônica do centro  $\text{U}_2$  em KBr é mostrada na Figura 8.

Estudando o decaimento da densidade óptica no máximo da banda  $\text{U}_2$  durante o tratamento térmico contínuo (por técnica já descrita no capítulo III) de um cristal de  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  contendo centros  $\text{U}_2$ , observou-se uma sequência de estágios como é mostrado na Figura 9. Esta sequência de estágios indica diferentes regiões de estabilidade térmica do centro  $\text{U}_2$  ou diferentes configurações deste defeito a exemplo do que já foi observado em outros defeitos como o centro  $\text{U}_1$ <sup>(9)</sup>. Verificou-se desta forma uma nova região de estabilidade para o centro  $\text{U}_2$ , acima de 110K que é o valor de temperatura conhecido atualmente<sup>(33)</sup> quando a razão de destruição atinge valor máximo no KCl.

Uma análise cuidadosa da observação eletrônica dos centros  $\text{U}_2$  resultante após o tratamento à 110K, indicou o aparecimento de uma nova banda em energia maior, à qual se denominou  $\text{U}_{2x}$ . No KBr as bandas de absorção eletrônica dos centros  $\text{U}_2$  e  $\text{U}_{2x}$  apresentam-se mais resolvidas em energia do que no KCl, o que facilita a identificação e a distinção entre elas.

Para uma compreensão maior dos processos de formação dos defeitos e também a fim de eliminar os efeitos de temperatura nas bandas de absorção eletrônica (modificando as formas das bandas) durante o tratamento térmico, resolveu-se estudar detalhadamente a produção dos defeitos secundários por aplicações de pulsos de temperatura (tratamento térmico pulsado). Todos os pulsos de temperatura aplicados nesse tipo de experimento possuem formas semelhantes, variando-se apenas a temperatura máxima atingida. A forma dos pulsos sucessivos de temperatura utilizados nos experimentos com tratamento térmico pulsado é mostrada na Figura 10.

Foram realizados dois experimentos com tratamento térmico pulsado, um para o  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  e outro para o  $\text{KBr}:\text{OH}^-$ . Os efeitos produzidos nas bandas de absorção eletrônica, medidos sempre na mesma temperatura de referência ( $T_{\text{min}}$ ) após cada pulso de temperatura, são mostrados nas Figuras 11 e 12. Nessas duas figuras (11 e 12) pode-se observar, após as aplicações dos primeiros pulsos de



**Figura 7** -- Espectros de Absorção Óptica na Região do UV, para uma Amostra de KCl:OH<sup>-</sup>, Mostrando a Fotodissociação do OH<sup>-</sup>. Essa Figura Mostra a Conversão de OH<sup>-</sup> em Centros U<sub>2</sub> e O<sup>-</sup>, Após ~15 horas de Irradiação (a 77 K) com Luz de 202 nm.

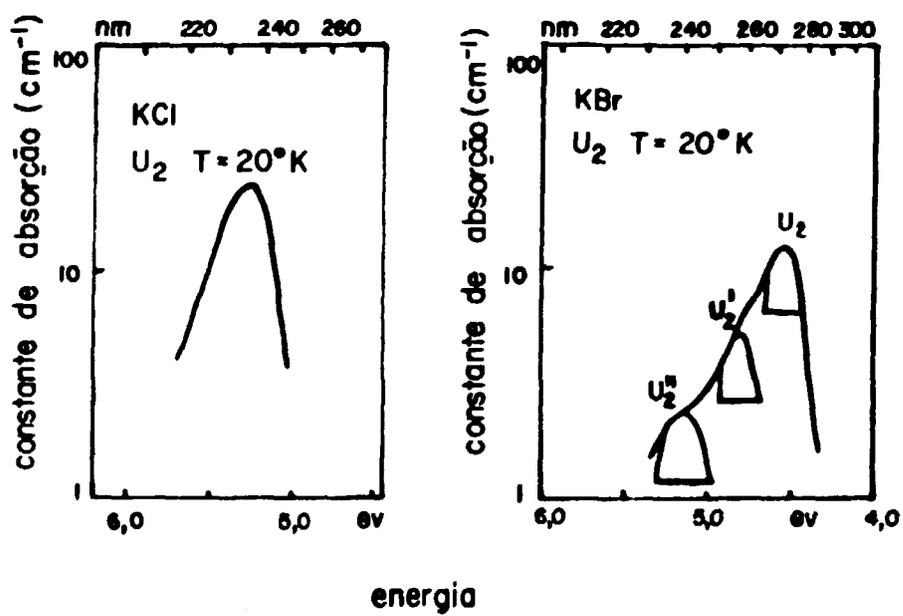
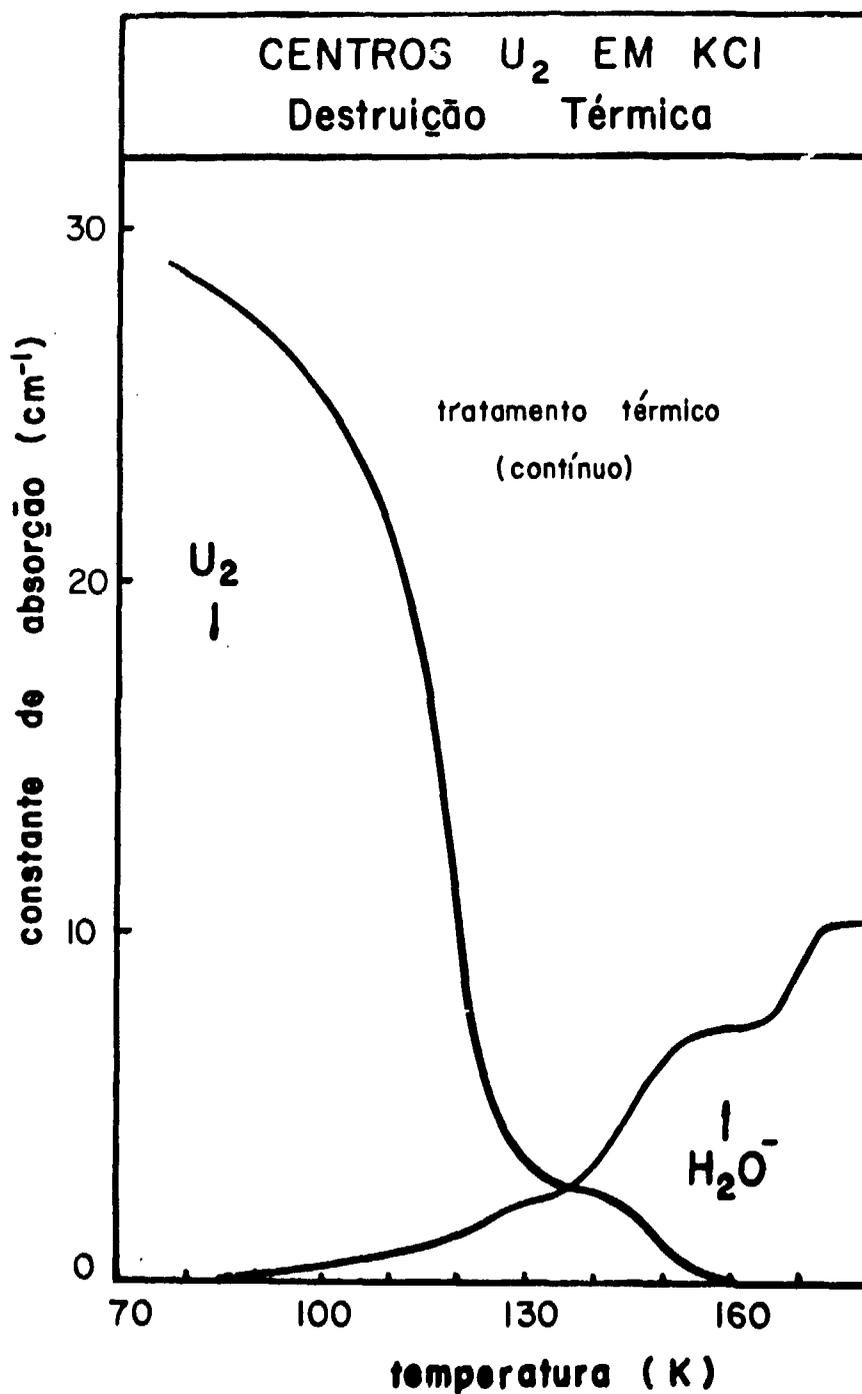
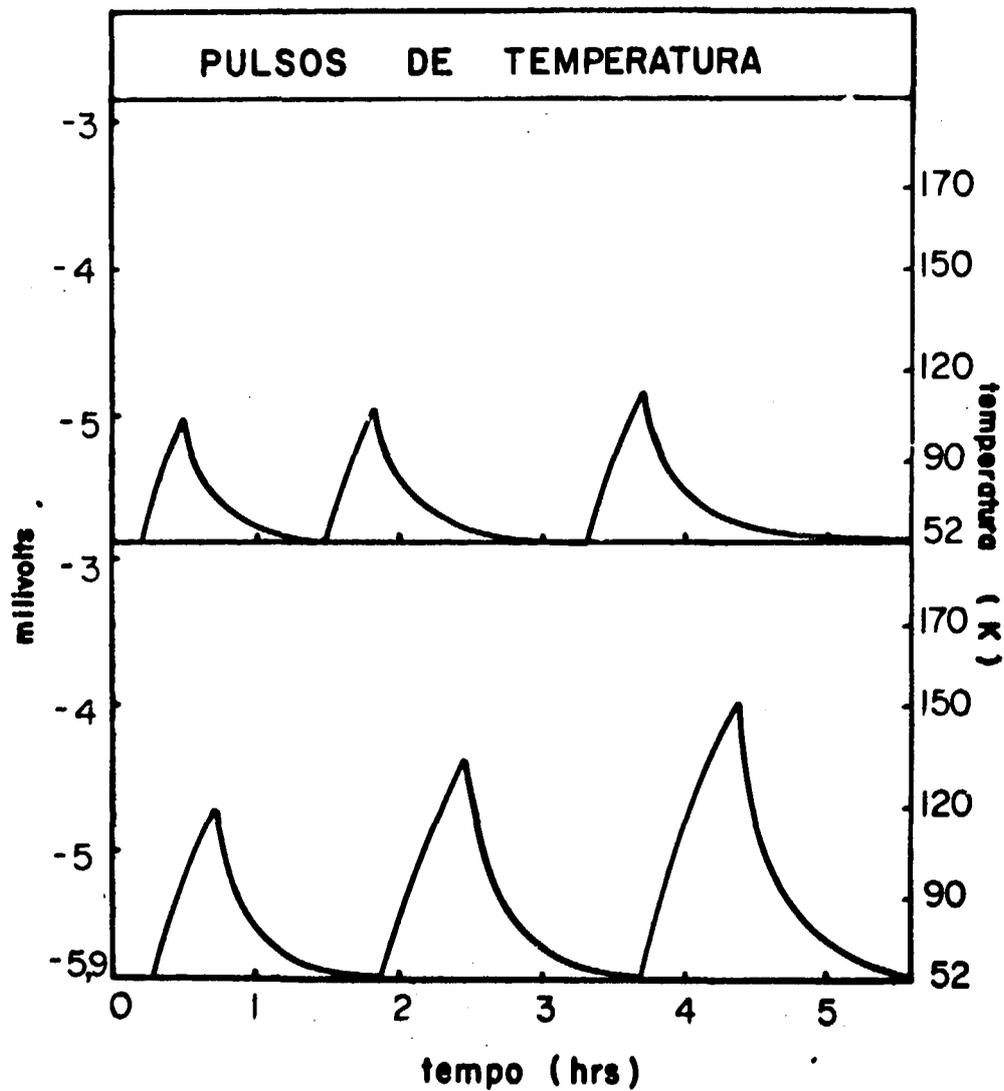


Figura 8 – Espectro de Absorção Óptica do Centro  $U_2$  em KCl e KBr. Nessa Figura são Mostrados os "Splittings" Devido à Interação Spin-Órbita. No KBr essa Interação Produz Três Bandas,  $U_2$ ,  $U_2'$  e  $U_2''$

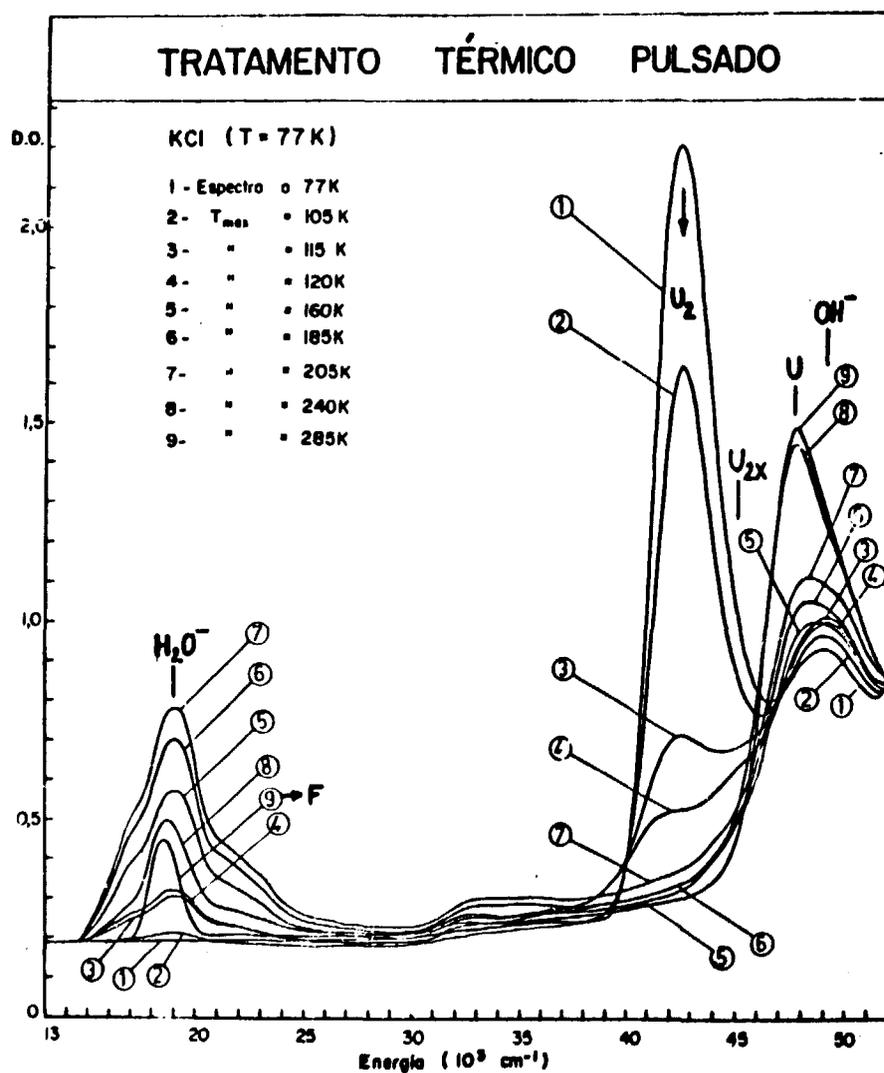


**Figura 3** – Destruição Térmica dos Centros  $U_2$  e Formação de Centros  $H_2O^-$  Observada Durante Tratamento Térmico Contínuo de uma Amostra de  $KCl:OH^-$ . As Duas Curvas Mostradas Nessa Figura Foram Obtidas em Experimentos Separados. A Medida da Densidade Óptica Durante o Tratamento Térmico foi Efetuada no Máximo da Banda Correspondente

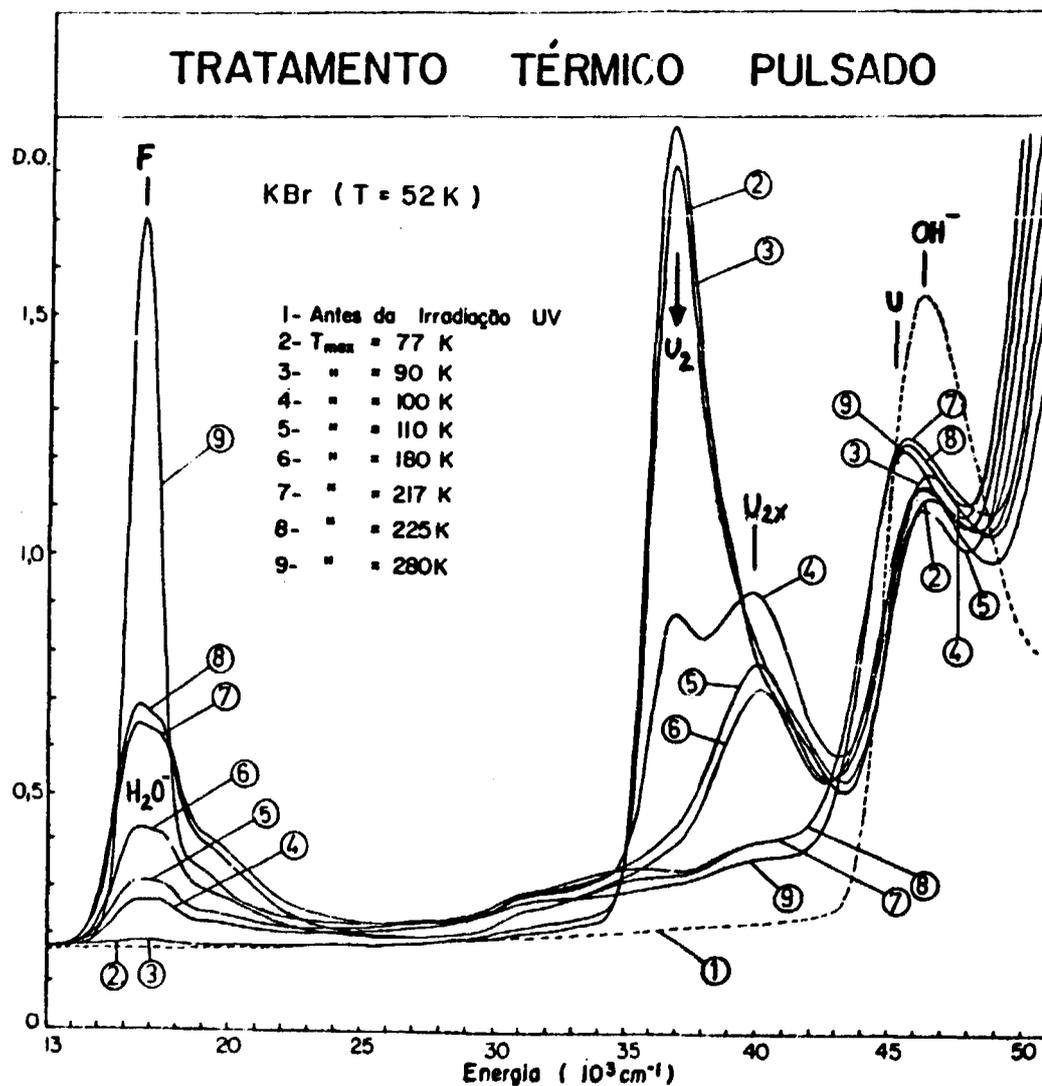


**Figura 60** – Pulsos de Temperatura.

Nessa Figura pode-se Observar que os Pulsos de Temperatura Utilizados nos Experimentos de "Pulse Annealing" Possuem forma Semelhante. Na Figura,  $T_{max}$  é a Temperatura Máxima Atendida no Pulso, e  $T_{min}$  a Temperatura de Referência (52K ou 77K) na qual se Efetua a Medida da Absorção Óptica. Nos Experimentos Realizados  $T_{max}$  Variou entre 52K e 300K



**Figura 11** – Mudanças nos Espectros de Absorção Óptica Eletrônica por Pulso de Temperatura em KCl. Todos os Espectros Nessa Figura Foram Medidos a 77K Após cada Aplicação do Pulso. Nessa Figura Vemos a Formação de Centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e U<sub>2x</sub> a Partir da Destruição Térmica dos U<sub>2</sub> e a Formação de Centros F e U com a Destruição Térmica dos Centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>



**Figura 12** – Mudanças nos Espectros de Absorção Óptica Eletrônica em KBr por Aplicação de Pulsos de Temperatura. Todos os Espectros Apresentados Nessa Figura Foram Medidos a 52K Após cada Aplicação do Pulso. Essa Figura Mostra a Formação dos Centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  e  $\text{U}_{2x}$  com a Destruição Térmica dos  $\text{U}_{2x}$  e a Formação de Centros F a Partir da Destruição Térmica dos  $\text{H}_2\text{O}^-$

temperatura, o decaimento dos centros  $U_2$  e a formação dos centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$  e posteriormente, a destruição dos centros  $U_{2x}$  e formação de  $H_2O^-$ . No final observa-se a destruição dos centros  $H_2O^-$  e a formação de centros F e U. Todos os processos de formação e destruição desses defeitos serão descritos e discutidos nos itens a seguir. Uma análise mais quantitativa bem como as equações envolvidas nesses processos serão dadas no item IV.1.5.

Na Figura 12 vê-se claramente a formação da banda  $U_{2x}$ . A posição do máximo dessa banda coincide com o máximo da banda  $U_2''$  (componente da sub-estrutura da banda  $U_2$  devido interação spin-órbita). Nesta figura observa-se que no estágio de formação do centro  $U_{2x}$  a proporção entre o máximo da banda  $U_2$  e o máximo da banda  $U_2''$  não é mantida, ela diminui, indicando o crescimento de uma nova banda nessa região do espectro. Utilizando a proporção conhecida entre o máximo da banda  $U_2$  e o máximo da banda  $U_2''$  e comparando com a proporção medida nas mesmas posições do espectro, foi possível separar as bandas  $U_2''$  e  $U_{2x}$ , uma vez que a proporção entre  $U_2$  e  $U_2''$  é mantida constante para diferentes concentrações de defeitos  $U_2$  quando as medidas de absorção são efetuadas na mesma temperatura. A partir das Figuras 11 e 12 contruiu-se as Figuras 13 e 14 com a finalidade de identificar os vários estágios de estabilidade térmica dos defeitos e as origens dos vários defeitos secundários produzidos a partir dos centros  $U_2$ ,  $O^-$  e  $OH^-$ .

Essas duas figuras foram construídas fazendo-se um gráfico dos valores das densidades ópticas (obtidas das Figuras 11 e 12) nos máximos das bandas de absorção eletrônica dos centros  $U_2$ ,  $U_{2x}$ ,  $H_2O^-$  e F (medidas todas na mesma temperatura (52K ou 77K) após cada aplicação do pulso de temperatura) contra o valor da temperatura máxima ( $T_{max}$ ) atingida no pulso. A Figura 13 (para o KCl) apresenta três regiões de estabilidade térmica (estágios) dos defeitos. No primeiro estágio ( $T \leq 120$  K) há destruição térmica dos centros  $U_2$  e formação de centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ ; no segundo estágio ( $120 K \leq T \leq 210$  K) há destruição térmica dos centros  $U_{2x}$  e formação de  $H_2O^-$  e no terceiro estágio ( $210 K \leq T \leq 285$  K) os centros  $H_2O^-$  são destruídos termicamente e são formados centros F. Já na Figura 14 (para o KBr) observa-se a formação de quatro regiões de estabilidade térmica dos defeitos. No primeiro estágio ( $T \leq 110$  K) há destruição térmica dos centros  $U_2$  e formação dos centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ ; no segundo estágio ( $110 K \leq T \leq 180$  K) há um pequeno decaimento dos centros  $U_{2x}$  e formação de  $H_2O^-$ ; no terceiro estágio ( $180 K \leq T \leq 220$  K) os centros  $U_{2x}$  são destruídos totalmente e são formados centros  $H_2O^-$ ; no quarto estágio ( $220 K \leq T \leq 280$  K) os centros  $H_2O^-$  são totalmente destruídos e são formados centros F.

#### IV.1.1 – Energias de Ativação

As energias de ativação térmica para os vários estágios de formação e destruição térmica dos defeitos  $U_2$ ,  $U_{2x}$ ,  $H_2O^-$  e F foram calculadas para os cristais de KCl e KBr utilizando-se os dados contidos nos gráficos das Figuras 13 e 14 e o seguinte procedimento:

Sabe-se que para um processo de primeira ordem a concentração inicial de defeitos varia exponencialmente com o tempo, numa temperatura T fixa, da seguinte forma:

$$N(t) = N_0 e^{-\alpha t} \quad \text{com} \quad \alpha = \frac{1}{\tau} \quad \text{e} \quad \tau = \tau_0 e^{\frac{E}{K_B T}} \quad (10)$$

onde

$N(t)$  = Concentração dependente de (para T fixo)

$N_0$  = Concentração inicial de defeitos

$\tau$  = tempo de relaxação (para uma temperatura T fixa)

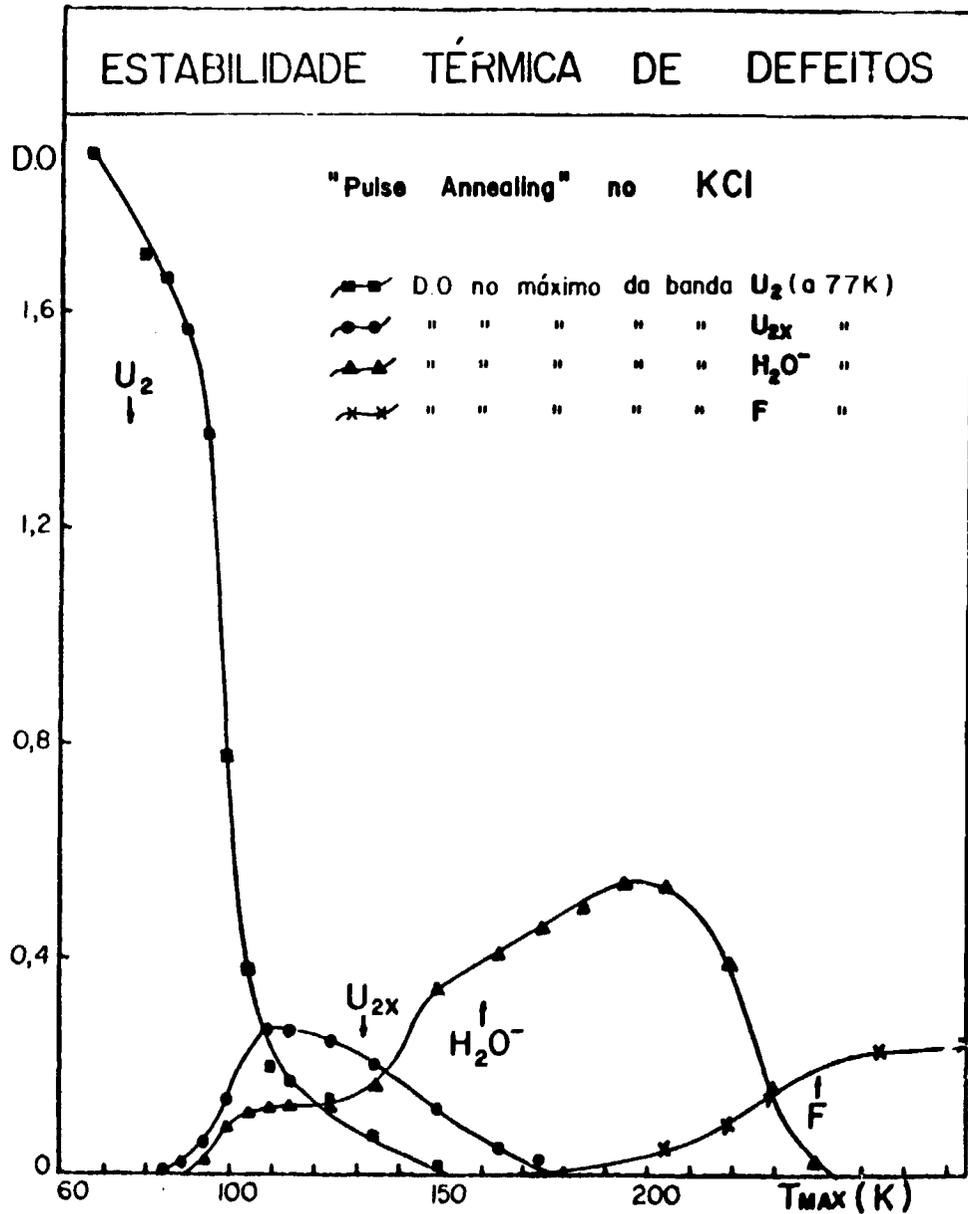


Figura 13 - Estabilidade Térmica dos Produtos Primários e Secundários da Fotodissociação dos  $OH^-$  em KCl. Essa Figura Apresenta Três estágios: no Primeiro há Formação de  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$  Provenientes da Instabilidade Térmica dos  $U_2$ ; no Segundo há Formação de  $H_2O^-$  Provenientes da Destruição dos  $U_{2x}$  e no Terceiro Formação de Centros F a Partir da Destruição dos  $H_2O^-$ .  $T_{max}$  = Temperatura Máxima do Pulso

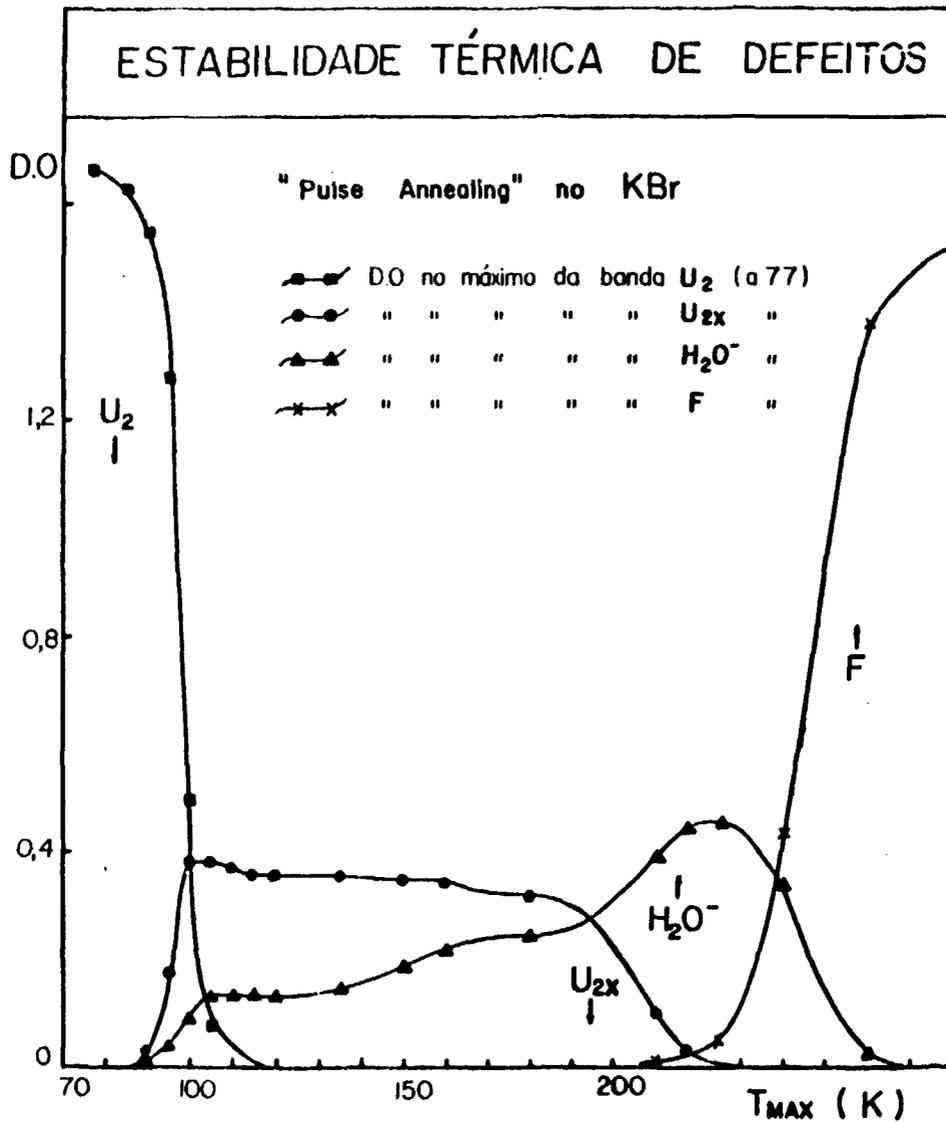


Figura 14 — Estabilidade Térmica dos Produtos Primários e Secundários da Fotodissociação do  $OH^-$  em KBr. Essa Figura Apresenta Quatro estágios: no Primeiro há Formação de  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$  Devido à Instabilidade Térmica dos Centros  $U_2$ , no Segundo e Terceiro há Formação de  $H_2O^-$  Proveniente da Destruição dos Centros  $U_{2x}$  e no Quarto há Formação de Centros F Provenientes da Destruição dos  $H_2O^-$ .  $T_{max}$  é a Temperatura Máxima do Pulso

$E$  = energia de ativação do processo

$K_B$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura em graus Kelvin (K)

$t$  = intervalo de tempo correspondente ao tratamento isotérmico à temperatura  $T$ .

Obtém-se também que

$$N(t,T) = N_o \exp \left[ \frac{-t}{\tau_o} \exp \left( \frac{-E}{K_B T} \right) \right] \quad (11)$$

Como a densidade óptica medida no máximo da banda de absorção do defeito é proporcional à concentração desses defeitos, ( $D.O. \propto N(t,T)$ ), a expressão (11) transforma-se na seguinte forma:

$$D.O_f = D.O_i \exp \left[ \frac{-t}{\tau_o} \exp \left( - \frac{E}{K_B T} \right) \right] \quad (12)$$

Onde:

$D.O_i$  é a densidade óptica inicial e fixa, medida no máximo da banda de absorção eletrônica do defeito e  $D.O_f$  é a correspondente densidade óptica obtida após aplicação de cada pulso de temperatura. Aplicando o logaritmo neperiano nos dois membros da expressão (12) vem:

$$\ln \frac{D.O_i}{D.O_f} = \frac{t}{\tau_o} \exp \left( \frac{-E}{K_B T} \right) \quad (13)$$

Essa expressão é do tipo  $Y = ae^{bx}$  (14) onde:

$$y = \ln \frac{D.O_i}{D.O_f} \quad ; \quad a = \frac{t}{\tau_o} \quad ; \quad b = \frac{-E}{K_B} \quad ; \quad x = \frac{1}{T}$$

Como os pulsos de temperatura aplicados não são pulsos ideais (isotérmicos com mesma base de tempo para todos os pulsos) calcula-se uma temperatura efetiva ( $T_{ef}$ ) para cada pulso escolhendo-se arbitrariamente um valor constante para a base de tempo<sup>(\*)</sup>. Essa escolha é não arbitrária uma vez que a única informação que se deseja obter é o valor da energia de ativação, obtida a partir do valor de  $b$  que é o coeficiente angular na expressão (14) quando linearizada.

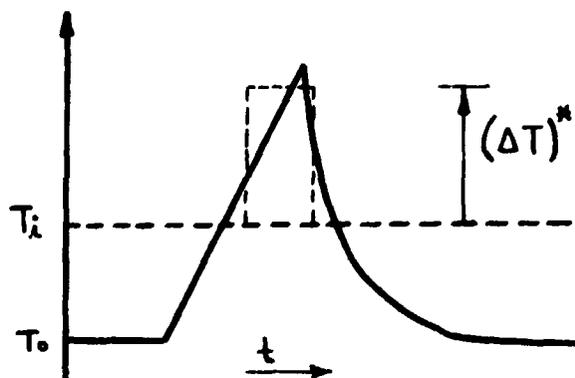
Cálculo da temperatura efetiva Nem toda a energia térmica (que é proporcional à temperatura) fornecida ao cristal durante a aplicação do pulso de temperatura é capaz de ativar termicamente o processo de destruição ou de formação de um defeito pois é necessária uma energia térmica mínima correspondente a uma temperatura mínima  $T_i$  para iniciar a ativação de tal processo<sup>(\*\*)</sup>. Portanto, uma vez conhecido experimentalmente o valor de  $T_i$ , calcula-se a área contida entre a curva do pulso e a reta horizontal passando por  $T_i$ . Com esse valor da área calcula-se um valor de temperatura ( $\Delta T$ )<sup>o</sup>, tal que

(\*) Base de tempo: 0,3 hrs para o experimento de tratamento térmico pulsado no KCl e 0,4 hrs para o KBr.

(\*\*) Os valores de  $T_i$  foram obtidos das Figuras 13 e 14.

multiplicado pela base de tempo escolhida dê a mesma área que a anterior, produzindo portanto efeitos aproximadamente idênticos sobre a concentração do defeito. Assim o valor da temperatura efetiva é dado por:

$$T_{ef} = T_i + (\Delta T)^n$$



Utilizando-se os valores de  $T_{ef}$  calcula-se os valores de  $X$  correspondentes,  $X = (T_{ef})^{-1}$ . Os valores de  $Y$ ,  $Y = \ln(D.O_i/D.O_f)$ , correspondentes aos valores de  $X$  são calculados utilizando os dados contidos nas Figuras 13 (p/KCl) e 14 (p/KBr).

Finalmente ajustou-se os valores de  $Y$  e  $X$  de modo a obedecer o comportamento da curva (14),  $Y = ae^{bx}$ , pelo método dos mínimos quadrados (ver apêndice A). Dos ajustes obtêm-se os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $r^2$ . Os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) variaram entre 0,79 a 0,99. Do valor do parâmetro  $b$  obtêm-se o valor da energia de ativação térmica usando-se:  $E_{ativ} = -b K_B$  onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

Os valores das energias de ativação de formação e destruição para os vários efeitos (secundários) nos diversos estágios das Figuras 13 e 14 foram calculados pelo método descrito acima e encontram-se relacionados nas Tabelas I e II.

Tabela I

	KCl:OH <sup>-</sup>					
	Energia de Ativação Térmica (eV)					
	Formação			Destruição		
Defeito	U <sub>2x</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	F	U <sub>2</sub>	U <sub>2x</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
Estágio I	0,057	0,059	---	0,072	---	---
Estágio II	---	0,15	---	---	0,21	---
Estágio III	---	---	0,83	---	---	0,76

Tabela II

	KBr:OH <sup>-</sup>					
	Energia de Ativação Térmica (eV)					
	Formação			Destruição		
Defeito	U <sub>2x</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	F	U <sub>2</sub>	U <sub>2x</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
Estágio I	0,030	0,040	---	0,096	---	---
Estágio II	---	0,077	---	---	0,028	---
Estágio III	---	0,17	---	---	0,30	---
Estágio IV	---	---	0,32	---	---	1,5

IV.1.2 – Destruição do Centro U<sub>2</sub>

Os centros U<sub>2</sub> produzidos pela fotodissociação dos centros OH<sup>-</sup> tornam-se instáveis termicamente e decaem com razão máxima de destruição à ~ 110 K (Figura 13) e a ~ 100 K em KBr (Figura 14). Em consequência do desaparecimento dos centros U<sub>2</sub> observa-se a formação dos centros U<sub>2x</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (estágio I das Figuras 13 e 14). Também há recombinação de centros U<sub>2</sub> com seu anti-centro O<sup>-</sup> produzindo moléculas de OH<sup>-</sup> excitadas que se desexcitam por emissão luminescente observada também por Kóstlin<sup>(20)</sup>.

Nas Figuras 11 e 12 pode-se ver a formação e destruição térmica dos centros U<sub>2x</sub>. Em KCl à temperatura de 110K obtém-se a razão máxima de formação dos centros U<sub>2x</sub> coincidente com a razão máxima de destruição dos centros U<sub>2</sub> (Figura 13) indicando que os centros U<sub>2x</sub> são formados a partir dos centros U<sub>2</sub> termicamente destruídos. O mesmo processo ocorre no KBr (Figura 14) à temperatura de 100K. As estabilidades térmicas do centro U<sub>2x</sub> para o KCl e KBr são diferentes sendo este mais estável do que no KCl. No KBr a estabilidade térmica desse defeito atinge até ~ 180 K e no KCl atinge até ~ 130K tornando-se termicamente instável à temperaturas acima destes valores, produzindo desta forma centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

A seguir são relacionados os parâmetros característicos da banda de absorção eletrônica do centro U<sub>2x</sub> obtidos experimentalmente para KCl e KBr.

	Parâmetros da Banda U <sub>2x</sub> (medidos à 77K)	
	Posição do Máximo (eV)	Largura à Meia Altura (eV)
KCl	5,58	---
KBr	4,97	0,26

#### IV.1.3 – Formação e Destruição do Centro $H_2O^-$

Os centros  $H_2O^-$  foram produzidos por tratamentos térmicos de amostras de KCl:OH<sup>-</sup> contendo inicialmente centros  $U_2$  obtidos no processo de fotodissociação parcial dos OH<sup>-</sup> a baixa temperatura (77K), conforme mencionado no item anterior. Identificou-se esse defeito produzido com o defeito  $H_2O^-$  obtido por Rusch e Seidel<sup>(32,33)</sup> pela igualdade dos espectros de absorção eletrônica de ambos os defeitos no cristal de KCl:OH<sup>-</sup>. Com a finalidade de acompanhar a cinética de produção de  $H_2O^-$ , utilizou-se duas técnicas de tratamento térmico: tratamento contínuo ou pulsado conforme foi mencionado nos itens anteriores. O resultado do acompanhamento do crescimento do máximo da banda de absorção eletrônica (técnica já descrita no capítulo III) do centro  $H_2O^-$  durante o tratamento contínuo, Figura 9, mostrou a existência de dois estágios de formação desse defeito. Esses estágios são melhor identificados nos resultados dos experimentos com tratamento térmico pulsado ("pulse annealing"); estágio I ( $100 \leq T \leq 120K$ ), estágio II ( $120 \leq T \leq 210K$ ), Figura 13. A construção dessas figuras foi discutida no início da seção IV.1. As razões máximas de formação de  $U_{2x}$  e de  $H_2O^-$  no primeiro estágio de ambas as figuras coincidem com as razões máximas de destruição dos centros  $U_2$ , indicando que os centros  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$  são produzidos a partir da destruição térmica dos centros  $U_2$ . Essas razões máximas ocorrem a 110 K em KCl e a 100 K em KBr.

Os centros  $U_{2x}$  são termicamente mais estáveis no KBr do que no KCl devido a energia de ativação de destruição térmica do centro  $U_{2x}$  ser maior no KBr (0,30 eV) do que no KCl (0,21 eV). Isso é também confirmado pelo fato do espaço disponível no interstício<sup>(\*)</sup> ser maior no KBr (onde  $d = 3,3 \text{ \AA}$ ) do que no KCl ( $d = 3,14 \text{ \AA}$ ) sendo portanto necessária maior energia térmica oferecida pelos fonons da rede de KBr do que no KCl para que o íon intersticial  $H_i^0$  migre. Esse é o fator responsável pela formação do extenso patamar ( $100K \leq T \leq 180K$ ) de estabilidade térmica do centro  $U_{2x}$  observado na Figura 14. Consequentemente, surge um novo estágio de formação de  $H_2O^-$  em KBr (estágio II da Figura 14) que apresenta portanto três estágios no total: estágio I ( $90 \leq T \leq 110K$ ), estágio II ( $110K \leq T \leq 180K$ ) e estágio III ( $180 \leq T \leq 220K$ ). Observa-se também que no último estágio de formação de  $H_2O^-$ , tanto em KCl como em KBr, as razões máximas de formação de  $H_2O^-$  e de destruição de  $U_{2x}$  são coincidentes indicando que nesse estágio os centros  $H_2O^-$  são produzidos a partir da destruição térmica dos centros  $U_{2x}$ . Essas razões máximas ocorrem a  $T \sim 150 K$  em KCl e a  $T \sim 205 K$  em KBr. Das Figuras 13 e 14 vê-se que os centros  $H_2O^-$  tornam-se instáveis termicamente a temperaturas acima de 210K e que as razões máximas de destruição são atingidas em  $T \sim 235 K$  em KCl e  $T \sim 245 K$  em KBr.

#### IV.1.4 – Formação de Centros F e U e Reconstituição do OH<sup>-</sup>

Nas Figuras 13 e 14 observa-se a formação de centros F nos seguintes intervalos de temperatura:  $210 \leq T \leq 280 K$  em KCl e  $220 K \leq T \leq 280 K$  em KBr. As razões máximas de formação de F, tanto em KCl como em KBr, são coincidentes com a razão máxima de destruição de  $H_2O^-$  indicando que os centros F são produzidos a partir da destruição térmica dos centros  $H_2O^-$ .

Comparando as densidades ópticas no máximo da banda de absorção eletrônica dos centros F, atingida nesse processo (Figuras 13 e 14), notou-se que maior número de centros F são formados no KBr do que no KCl, pois as intensidades de oscilador do centro F são aproximadamente iguais ( $f \sim 0,8$ ) nessas duas redes. Observou-se também a formação preferencial de centros  $U^{(++)}$  a partir da destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  no KCl. Os centros U possuem uma banda de absorção eletrônica na região da banda de absorção eletrônica do OH<sup>-</sup> de maneira que se observara soma dessas duas bandas, produzindo uma distorção aparente nessa região do espectro, como pode ser visto na Figura 11.

Após a produção de centros F, observa-se o decaimento destes e dos centros U e a formação de moléculas de OH<sup>-</sup> após alguns dias/semanas de permanência da amostra na temperatura ambiente. Nas

(\*) Para uma rede do tipo NaCl o interstício tem um diâmetro estimado em  $0,73 d$  onde  $d$  é o parâmetro da rede.

(\*\*) O centro U é constituído por um íon de hidrogênio  $H^+$  ocupando uma vacância de cloro,  $H^-$ .

amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos pulsados e posteriormente deixadas por longo tempo (alguns meses) à temperatura ambiente e protegidas da luz, observou-se um desaparecimento total dos centros F e U e uma recuperação de 90 a 95% dos  $\text{OH}^-$  fotodestruidos inicialmente. Na Figura 15 é mostrado o desaparecimento dos centros F e U e a formação de centros  $\text{OH}^-$  para uma amostra de KBr anteriormente submetida a tratamentos térmicos pulsados.

#### IV.1.5 – Mecanismos e Modelos

Com base nas observações experimentais já mencionadas nos itens anteriores, com respeito ao comportamento termodinâmico dos produtos primários e secundários da fotodissociação do  $\text{OH}^-$ , e com o apoio de algumas medidas de concentrações dos defeitos, serão propostos vários mecanismos envolvidos nas diversas regiões de estabilidade térmica dos defeitos mencionados anteriormente. Em todas as medidas quantitativas do número de defeitos produzidos utilizou-se o método da pesagem que consiste em calcular a concentração do defeito utilizando a fórmula de Smákula (6) e a área sob a banda (em D.O. x eV). Também foram utilizados os seguintes valores das intensidades de osciladores para as bandas  $\text{U}_{2x}$  e  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KBr:  $f_{\text{U}_{2x}} = 0,35$  e  $f_{\text{H}_2\text{O}^-} = 0,62$ . O método de cálculo destes valores de  $f$  será mostrado no capítulo V. A seguir será apresentada uma análise mais quantitativa da destruição dos centros  $\text{U}_2$  e formação dos centros  $\text{U}_{2x}$  e  $\text{H}_2\text{O}^-$  para o KBr uma vez que neste cristal a banda  $\text{U}_{2x}$  está mais resolvida e conseqüentemente distinta da banda  $\text{U}_2$ .

##### IV.1.5.1 – Estágio I em KBr

Utilizando-se os espectros 3 ( $T_{\text{max}} = 90\text{K}$ ) e 5 ( $T_{\text{max}} = 110\text{K}$ ) da Figura 12, calculou-se as áreas (em D.O. x eV) sob as bandas  $\text{U}_2$ ,  $\text{U}_{2x}$  e  $\text{H}_2\text{O}^-$  pelo método da pesagem. A área está relacionada com a concentração de defeitos através da seguinte fórmula:

$$N = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right] \frac{\text{Área (em D.O x eV)}}{f} \quad (15)$$

onde

$N$  é a constante de defeitos

$C$  é uma constante de proporcionalidade

$n$  é o índice de refração no máximo da banda

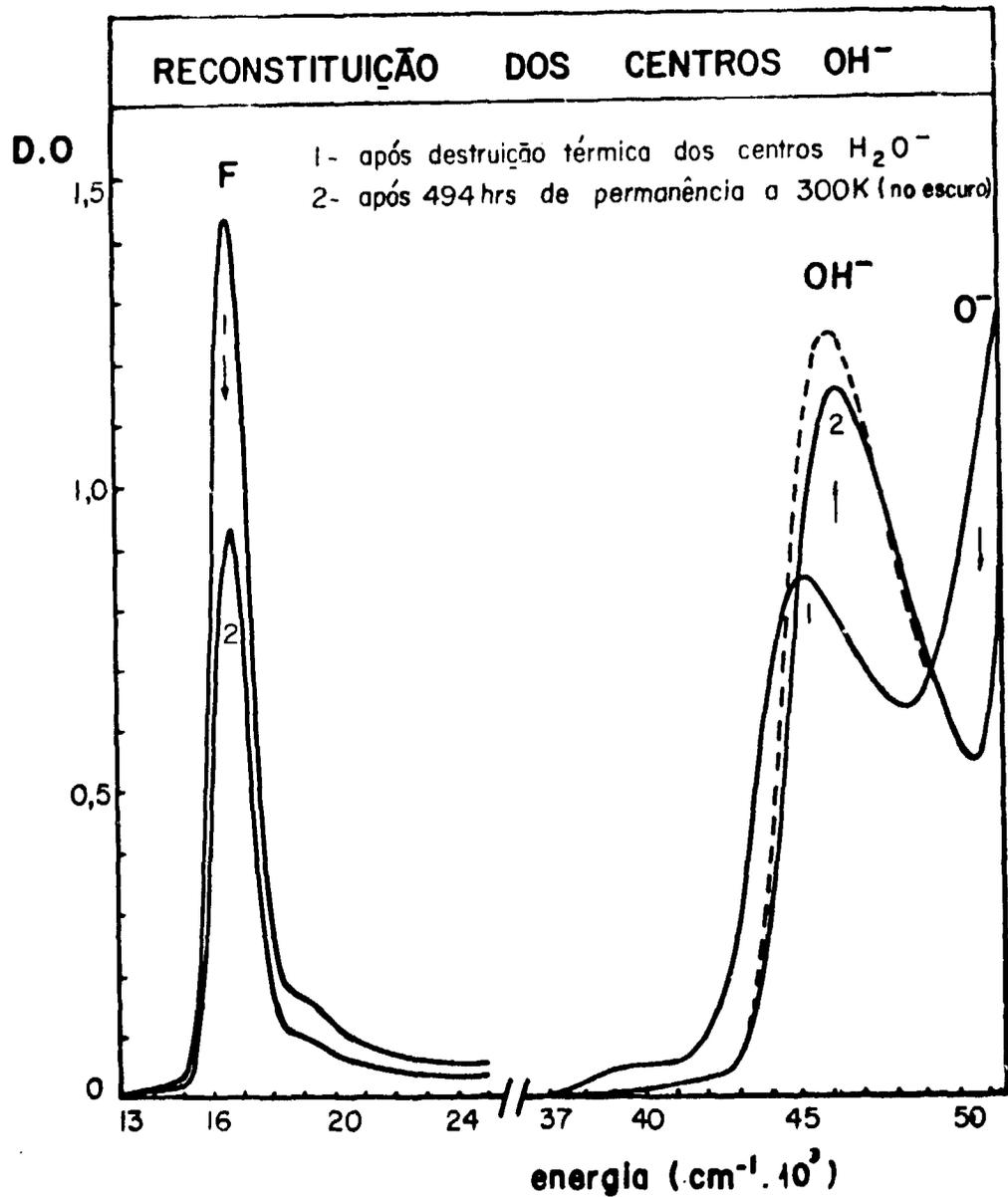
$f$  é a intensidade de oscilador da transição

Os seguintes valores dos parâmetros  $n$  e  $f$  e das áreas obtidas são tabelados abaixo:

Tabela III

Banda	$n$	$f$	Área (em D.O x eV)
$\text{U}_2$	1,604	0,41 <sup>a</sup>	0,684
$\text{U}_{2x}$	1,604	0,35	0,202
$\text{H}_2\text{O}^-$	1,496	0,62	0,069

a → obtido da referência (33)



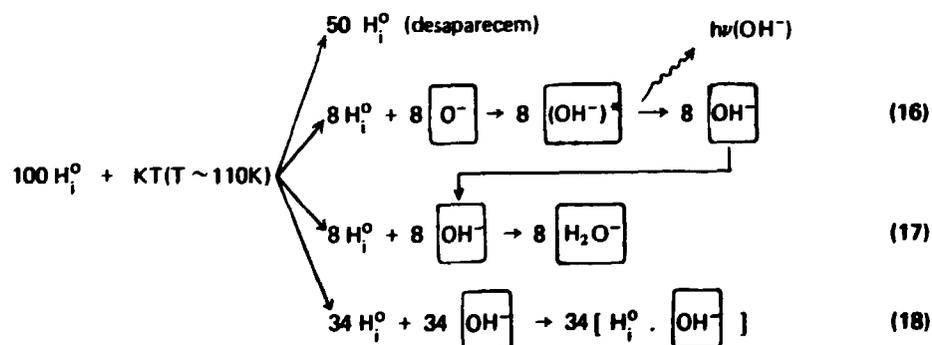
**Figura 15** — Reconstituição dos OH<sup>-</sup> Fotodestruídos em KBr. Nessa Figura Pode-se Observar o Decaimento dos Centros F e U e a Recuperação dos Centros OH<sup>-</sup>, Durante um Longo Período de Permanência da Amostra a 300K (no escuro) Após ter Sido Submetida Inicialmente a um Processo de Fotodissociação de OH<sup>-</sup> e Posteriormente a Vários Tratamentos Térmicos Pulsados. A Linha em Tracejado é o Espectro Inicial da Amostra, Antes de ser Irradiada com UV

Substituindo-se os valores tabelados (Tabela III), para os vários defeitos, na relação (15) obtém-se que:  $N_{U_2} = 1,02 \cdot 10^{-1} C$ ;  $N_{U_{2x}} = 3,5 \cdot 10^{-2} C$  e  $N_{H_2O^-} = 7,5 \cdot 10^{-3} C$ . Após uma análise cuidadosa da banda  $OH^-$ , constatou-se que a mesma permaneceu praticamente constante com a destruição térmica dos centros  $U_2$  durante o tratamento térmico até 110K. A banda  $O^-$  diminuiu, indicando que uma certa quantidade de centros  $O^-$  foram consumidos nesse processo. Como se supõe que o centro  $U_{2x}$  é formado a partir de um único centro  $U_2$  termicamente instável (conforme modelo proposto a seguir para o centro  $U_{2x}$ ) e que o centro  $H_2O^-$  é formado por um  $H_i^0$  e um  $OH^-$  (37,38), portanto esses dois defeitos consomem três hidrogênios uma vez que a banda de absorção dos centros  $OH^-$  permanece constante. Portanto o número de átomos de hidrogênio inicialmente instáveis que se encontram associados em novos defeitos após tratamento térmico à 110K é dado por:

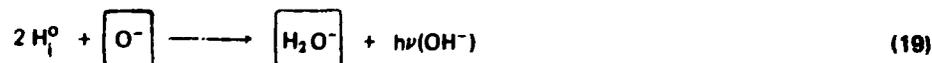
$$N = N_{U_{2x}} + 2 N_{H_2O^-} = 5,04 \cdot 10^{-2} C$$

Comparando com a concentração inicial de centros  $U_2$ , anteriormente calculada, conclui-se que faltam aproximadamente 50% dos átomos de hidrogênios iniciais (centros  $U_2$ ), e que apenas 50% dão origem aos defeitos  $OH^-$ ,  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ , produzindo 8% de centros  $OH^-$ , 34% de centros  $U_{2x}$  e 8% de centros  $H_2O^-$ , nesse primeiro estágio de formação. Portanto 50% dos centros  $U_2$  termicamente instáveis, no KBr, desaparecem não produzindo banda de absorção eletrônica observável mas produzindo provavelmente moléculas de hidrogênio intersticiais que não possuem transições eletrônicas ou vibracionais ativas no infravermelho.

Com base nesses resultados propõem-se as seguintes reações para o estágio I:



A equação (16) está de acordo com a proposta por Köstlin<sup>(28)</sup> e a equação (17) de acordo com a proposta por Rusch e Scidel<sup>(37,38)</sup>. Somando as equações (16) e (17) obtém-se uma equação para a formação de  $H_2O^-$  envolvendo 2 centros  $U_2$  e um  $O^-$ , como segue:

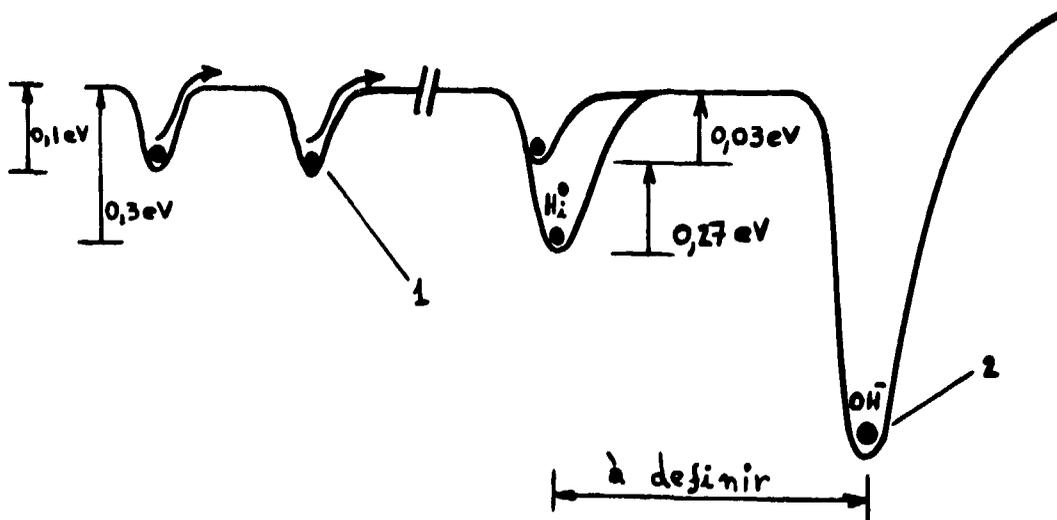


A equação (18) propõe que o centro  $U_{2x}$  seja constituído por um átomo de hidrogênio neutro, intersticial, aprisionado e estabilizado termicamente por um centro  $OH^-$ . Essa interação entre os dois defeitos é tal que o centro  $OH^-$  embora participante dessa nova configuração, continua com sua transição na região da banda  $OH^-$  de forma idêntica à de um centro  $OH^-$  normal. Não se observou perturbação nessa transição que se manifestasse através de mudança na meia largura ou na posição de

máximo da banda OH<sup>-</sup>. Entretanto observa-se uma nova banda de absorção na região da banda U<sub>2</sub>, a banda U<sub>2x</sub>, que é atribuída à uma absorção eletrônica semelhante à absorção do centro U<sub>2</sub>, mas deslocada para energia maior devido à interação com o defeito OH<sup>-</sup>. (As razões essenciais que levaram à essa conclusão foram :

- 1) O defeito U<sub>2x</sub> deve ser formado essencialmente por um átomo de hidrogênio, pois sabe-se que ele surge com o desaparecimento do centro U<sub>2</sub>, Figuras 13 e 14, interagindo ou com seu anti-centro O<sup>-</sup> ou com o íon OH<sup>-</sup>, que são os únicos defeitos inicialmente presentes, sendo que a possibilidade de interação com seu anti-centro é eliminada pelo mecanismo de recombinação.
- 2) Centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> são formados a partir da destruição térmica dos centros U<sub>2x</sub>.
- 3) As razões máximas de formação dos centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e de destruição dos centros U<sub>2x</sub> coincidem (em T ~ 205K).

Portanto conclui-se que o centro U<sub>2x</sub> possui uma configuração intermediária na formação de efeito H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. A observação experimental de suas regiões de estabilidade do defeito U<sub>2x</sub> no KBr (estágios II e III da Figura 14), com energias de ativação de destruição E<sub>II</sub> = 0,03 eV e E<sub>III</sub> = 0,3 eV indica que o átomo de hidrogênio intersticial está ligado em um dos dois poços de potenciais perto do OH<sup>-</sup>, conforme esquema abaixo:



onde

- 1) Poço de potencial (esquemático) representando uma posição intersticial da rede em KBr.
- 2) Poço de potencial (esquemático) representando uma posição substitucional da rede.

A seguir serão apresentados alguns resultados de medidas quantitativas dos números de defeitos destruídos e produzidos no estágio III para o KBr (Figura 14).

#### IV.1.5.2 – Estágio III no KBr

Conforme já mencionado, nesse estágio observa-se a produção de centros  $H_2O^-$  à partir da destruição térmica dos centros  $U_{2x}$ . Uma análise cuidadosa da banda de absorção na região da banda  $OH^-$  resultante após a destruição total dos centros  $U_{2x}$  (espectro 7 da Figura 12) revelou a formação de centros U, deslocando o máximo de absorção nessa região para energia mais baixa (deslocamento de  $700\text{ cm}^{-1}$ ).

Com a finalidade de se obter a razão entre as concentrações de centros U e  $H_2O^-$  produzidas com a destruição térmica dos centros  $U_{2x}$ , utilizou-se o método de pesagem (já mencionado) para o cálculo das áreas correspondentes aos incrementos e decréscimos das bandas  $U_{2x}$ ,  $H_2O^-$  e  $U + OH^-$  entre os espectros 6 e 7 da Figura 12. Os valores calculados para essas áreas e os valores dos parâmetros empregados nos cálculos das concentrações utilizando a expressão 15, encontram-se relacionados na Tabela IV.

Com a destruição de uma quantidade  $N_{U_{2x}}$  de centros  $U_{2x}$  sabe-se que são consumidos  $N_{OH^-}$  (Centros  $OH^-$ ) e produzidos  $N_{H_2O^-}$  e  $N_U$  (centros  $H_2O^-$  e centros U respectivamente). Com base nas observações experimentais na formação desses defeitos a partir da destruição dos  $U_{2x}$  e com apoio do modelo proposto anteriormente para o defeito  $U_{2x}$ , pode-se parcialmente concluir que com a ativação térmica, o átomo de hidrogênio aprisionado pelo íon  $OH^-$  migra (dessa posição) em direção à vacância contendo o íon  $OH^-$ . Este pode ser capturado pelo íon  $OH^-$  produzindo diretamente o centro  $H_2O^-$  ou capturar o elétron deste íon trocando de posição com o íon em si localizando-se dentro da vacância (centro U), deslocando-se a molécula  $OH^0$  para a posição intersticial. Essas moléculas  $OH_i^0$  não produzem bandas de absorção eletrônica. Portanto pode-se concluir que a destruição de um centro  $U_{2x}$  leva à destruição de um centro  $OH^-$ . Isso implica que  $N_{OH^-} = N_{U_{2x}}$ . Sabe-se também que  $N_{H_2O^-} + N_U = N_{U_{2x}}$ .

Tabela IV

Banda (em KBr)	n	f	Área $\alpha$ Peso ( $^{\circ}$ ) (gramas)
$U_{2x}$	1,604	~	0,1312 g
$H_2O^-$	1,496	0,62	0,1025 g
U	1,645	0,83 <sup>(a)</sup>	--
$OH^-$	1,645	0,13 <sup>(b)</sup>	--
$U+OH^-$	1,645	~	0,0830 g

(a) obtido da referência (37)

(b) obtido da referência (23)

Levando-se em conta os fatores acima obtém-se que a intensidade de absorção provocada pela formação de centros U e destruição de centros  $OH^-$ , proporcional ao aumento de área (ou peso) na região da banda ( $U + OH^-$ ) é dada por:

(\*) Utilizou-se papel vegetal com densidade constante e como as medidas são relativas, usou-se diretamente o peso do papel, pois este é proporcional à área.

$$N_U f_U - N_{OH^-} f_{OH^-} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_U \cdot \text{Peso}(U + OH^-) \quad (20)$$

Também as intensidades de absorção das bandas  $U_{2x}$  (destruída) e  $H_2O^-$  (produzida) podem ser escritas como segue:

$$N_{U_{2x}} f_{U_{2x}} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{U_{2x}} \cdot \text{Peso}(U_{2x}) \quad (21)$$

$$N_{H_2O^-} f_{H_2O^-} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{H_2O^-} \cdot \text{Peso}(H_2O^-) \quad (22)$$

Dividindo (20) por (21) e (22) por (21) obtém-se duas relações:

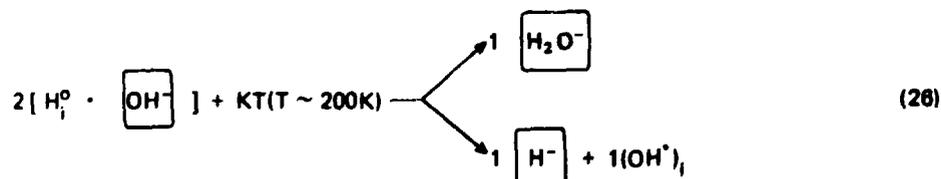
$$\frac{N_U f_U - N_{OH^-} f_{OH^-}}{N_{U_{2x}} f_{U_{2x}}} = \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_U \cdot \left[ \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \right]_{U_{2x}} \frac{\text{Peso}(U + OH^-)}{\text{Peso}(U_{2x})} = A \quad (23)$$

$$\frac{N_{H_2O^-} f_{H_2O^-}}{N_{U_{2x}} f_{U_{2x}}} = \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{H_2O^-} \cdot \left[ \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \right]_{U_{2x}} \frac{\text{Peso}(H_2O^-)}{\text{Peso}(U_{2x})} = B \quad (24)$$

Fazendo  $N_{OH^-} = N_{U_{2x}} = 1 \Rightarrow N_{H_2O^-} + N_U = 1$  e substituindo-se em (23) e (24) e isolando  $N_U$  a partir dessas duas equações obtém-se finalmente:

$$N_U = \frac{A f_{H_2O^-} + B f_{OH^-}}{A f_{H_2O^-} + B f_U} \quad (25)$$

Calculando-se os valores de A e B utilizando-se os valores da Tabela IV e substituindo em (25) obtém-se que  $N_U = 0,45$  e  $N_{H_2O^-} = 0,55$ . Esse resultado mostra que para cada 100  $U_{2x}$  destruídos são formados 45 centros U e 55 centros  $H_2O^-$ . Com base nesses resultados propõe-se a seguinte equação para a destruição térmica dos centros  $U_{2x}$  (em KBr):

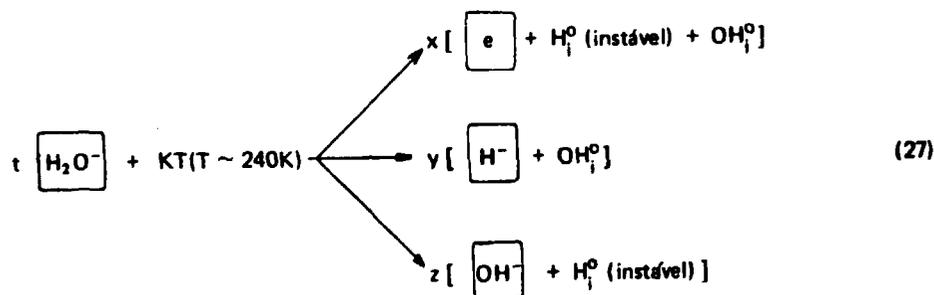


Esse mecanismo propõe que a formação de  $H_2O^-$  e de U a partir da destruição térmica dos  $U_{2x}$ , são igualmente prováveis (em KBr). Isso mostra que energeticamente a configuração de centro  $H_2O^-$  e a de centro U mais  $OH_i^0$  são equivalentes, permitindo parcialmente concluir que a configuração do centro  $H_2O^-$  possui um átomo de hidrogênio fracamente ligado ao  $OH^-$ . O modelo para o centro  $H_2O^-$  será discutido no final do capítulo V, sendo este um dos argumentos utilizados em favor da configuração proposta.

Utilizando o resultado apresentado na equação (26) onde  $\frac{N_{H_2O^-}}{N_U} = 1$ , e substituindo na equação (24) obtém-se o valor relativo entre as intensidades de osciladores das bandas  $U_{2x}$  e  $H_2O^-$ :  $f_{U_{2x}} = 0,56 f_{H_2O^-}$ , usando o valor 0,62 para  $f_{H_2O^-}$  (estimado a seguir, para a banda  $H_2O^-$  em KBr) obtém-se que  $f_{U_{2x}} = 0,35$  (KBr).

#### IV.1.5.3 – Estágios III (KCl) e IV (KBr)

Com base nos resultados apresentados no item IV.1.4 é proposta a seguinte equação para a destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  tanto em KCl como em KBr:



onde os números t, x, y, z que satisfazem a relação  $t = x + y + z$ , serão determinados a seguir.

Utilizando-se o método da pesagem, calculou-se a área sob a banda  $H_2O^-$  (em KCl) da Figura 11 (espectro 7 ( $T_{max} = 205K$ )) e as áreas correspondentes à formação da banda F e ao incremento da absorção na região da banda  $OH^-$  obtidas após o tratamento até  $T = 285K$  (espectro 9 da Figura 11). Os valores calculados para essas áreas e os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos das concentrações utilizando a expressão (15), encontram-se abaixo relacionados (Tabela V):

Tabela V

Banda (em KCl)	n	f	Área (em D.O x eV)
$H_2O^-$	1,496	0,623	0,274
F	1,496	0,74 <sup>(a)</sup>	0,0476
U	1,645	0,7 <sup>(b)</sup>	--
$OH^-$	1,645	0,13	--
$U+OH^-$	1,645	--	0,215

(a) obtido da referência (23)

(b) obtido da referência (26)

Utilizando a expressão (15) para o cálculo das concentrações vem:

$$N_i = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_i \cdot \frac{\text{Área}(i)}{f_i} \quad \text{onde } i = \text{H}_2\text{O}^-, \text{F} \quad (28)$$

$$N_U f_U + N_{\text{OH}^-} f_{\text{OH}^-} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{\text{U+OH}^-} \cdot \text{Área}(\text{U} + \text{OH}^-) \quad (29)$$

Substituindo os valores da Tabela V nas equações (28), (29) e usando a relação  $N_{\text{H}_2\text{O}^-} = N_F + N_U + N_{\text{OH}^-}$ , obtêm-se os seguintes valores:

$$N_{\text{H}_2\text{O}^-} = 0,0366C; N_F = 0,0054C; N_U = 0,0208C; N_{\text{OH}^-} = 0,0104C$$

onde

C é uma constante. É formado portanto, 57% de centros U, 15% de centros F e 28% de centros  $\text{OH}^-$  com a destruição de 100% de centros  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Com esses resultados os valores encontrados para t, x, y, z são respectivamente: 7, 1, 4, 2. Desta forma a equação 27 para a destruição de centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KCl fica:



O centro  $\text{H}_i^0$  produzido não recombina diretamente com o centro  $\text{O}^-$  mas é estabilizado em alguma forma não identificável. O fato de não se conhecer certamente a estrutura do centro  $\text{O}^-$  dá margem a várias interpretações quanto à estabilização do  $\text{H}_i^0$  (móvel) mencionado na equação (27). Uma delas é a seguinte: o  $\text{H}_i^0$  (móvel) é capturado pelo íon  $\text{O}^-$  intersticial produzindo  $\text{OH}_i^+$  e se o centro  $\text{O}^-$  puder ter uma configuração do tipo  $\text{O}^- + \text{H}^+$  além da suposta configuração  $\text{O}^-$ .

Observando-se o espectro 9 da Figura 12 após a destruição dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  e a produção de centros F no KBr, nota-se que a produção de centros U e  $\text{OH}^-$  é desprezível em relação à produção de F. Medindo-se a área inicial sob a banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  da Figura 12 (espectro 8 ( $T_{\text{max}} = 225\text{K}$ )) e a área sob a banda F da Figura 12 (espectro 9 ( $T_{\text{max}} = 280\text{K}$ )) e utilizando-se o método da pesagem obteve-se os seguintes valores:

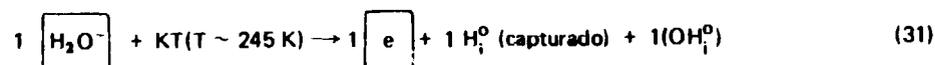
$$\text{Área}(\text{H}_2\text{O}^-) \propto \text{Peso}(\text{H}_2\text{O}^-) = 0,2313 \text{ g} ; \text{Área}(F) \propto \text{Peso}(F) = 0,2984 \text{ g}$$

Com o emprego da expressão (15) pode-se relacionar as duas intensidades de absorção como segue:

$$\frac{N_F f_F}{N_{\text{H}_2\text{O}^-} f_{\text{H}_2\text{O}^-}} = \frac{\text{Peso}(F)}{\text{Peso}(\text{H}_2\text{O}^-)} = \frac{0,2984}{0,2313}$$

Usando o fato que  $N_F \approx N_{H_2O^-}$  obtém-se que  $f_{H_2O^-} = \frac{f_F}{1,29}$ . Substituindo o valor de  $f_F = 0,80$  encontrado na literatura deduz-se que  $f_{H_2O^-}$  (em KBr)  $\approx 0,62$ .

Com base nessas observações propõe-se a seguinte equação para a destruição térmica de centros  $H_2O^-$  em KBr:



As equações (30) e (31) propostas para a destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  não concordam com a proposta por Rusch e Seidel<sup>(37,38)</sup> que propuseram a formação de centro F e molécula de água intersticial, pelos seguintes argumentos:

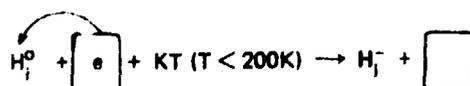
- 1) Foram efetuadas várias medidas de absorção na região do infravermelho em amostras de KCl e KBr após total destruição dos centros  $H_2O^-$ , conseqüentemente nenhuma banda de absorção que pudesse ser atribuída à uma das transições vibracionais da molécula de água (intersticial) foi detetada.
- 2) A produção de centros U observada durante a destruição do centro  $H_2O^-$  permite concluir que não há moléculas de água intersticiais estáveis pois um hidrogênio encontra-se dentro da vacância.
- 3) A recuperação de 90% dos centros  $OH^-$  inicialmente destruídos, após a destruição dos centros  $H_2O^-$  também não favorece a produção de moléculas de água (estáveis) intersticiais, pois se as mesmas fossem produzidas haveria menos hidrogênios candidatos à recuperação dos centros  $OH^-$ .

A seguir serão discutidos alguns mecanismos envolvidos na reconstituição dos  $OH^-$  a 300 K.

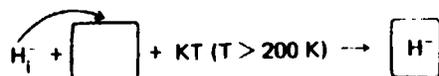
#### IV.1.5.4 – Reconstituição dos Centros $OH^-$

Como já foi mencionado anteriormente, observa-se após a permanência da amostra (KCl e KBr) durante algumas semanas no escuro e à 300K, (e após a produção de centros F e U), o desaparecimento total destes centros e uma recuperação da ordem de 90% a 95% dos centros  $OH^-$  que foram inicialmente destruídos. Tendo em vista os mecanismos propostos para a destruição dos  $H_2O^-$ , conclui-se que à 300K as moléculas  $OH_i^0$  intersticiais produzidas a  $T \sim 240K$  são ativadas termicamente reagindo com os centros F produzindo íons  $OH^-$ . Os argumentos acima discutidos indicam ser este o mecanismo mais provável responsável pelo desaparecimento dos centros F.

De certa forma esse mecanismo proposto é semelhante ao observado por Morato<sup>(28)</sup> na interação entre centros F e  $U_2$  onde constata-se que: Para  $T < 200K$  o átomo de hidrogênio móvel ( $H_i^0$ ) ao aproximar-se de um centro F ( $[e]$ ), ao invés desse hidrogênio ser capturado pela vacância produzindo centro U ( $[H^-]$ ), o elétron do centro F tunela da vacância para o interstício produzindo o centro  $U_1$  ( $H_i^-$ ) deixando a vacância desprovida do elétron.



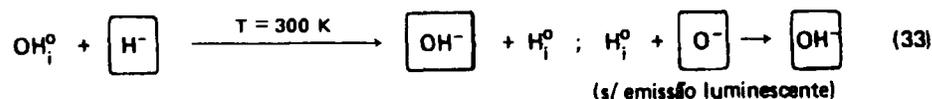
Só após elevar-se a temperatura acima de 200K é que o íon  $H_i^-$  é termicamente ativado e eventualmente capturado pela vacância formando centro U seguido da reação:



O desaparecimento dos centros U é explicado como uma consequência da reação entre ele e uma molécula  $OH_i^0$  ativada termicamente produzindo um centro  $OH^-$  e um átomo de hidrogênio,  $H_i^0$ , móvel. Este átomo de hidrogênio móvel recombina-se a seguir com um centro  $O^-$  sem emissão de luz pois a eficiência quântica de emissão nesse processo é nula nessa região de temperatura ( $T \sim 300 K$ ) conforme mostrou Köstlin<sup>(20)</sup>, produzindo um centro  $OH^-$ .

Para que haja uma quase total recuperação dos íons  $OH^-$ , 70% dos hidrogênios desaparecidos no início do processo térmico (Estágio I) devem reagir com os centros  $O^-$ , produzindo centros  $OH^-$ . Esse mecanismo entretanto, não foi identificado, uma vez que não sabemos qual é a configuração em que se encontram esses átomos de hidrogênio desaparecidos.

Com base nessa discussão propõem-se as seguintes reações, que são os mecanismos mais prováveis envolvidos no desaparecimento dos centros F e U e reconstituição dos  $OH^-$ :



## V – RESULTADOS E CONCLUSÕES II

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos com o estudo das propriedades intrínsecas do defeito  $H_2O^-$ : transições vibracionais e efeito isotópico, variações das transições eletrônicas com a temperatura e fotodissociação. Baseando-se em novas propriedades do centro  $H_2O^-$  que foram observadas e de alguns mecanismos verificados com a dissociação térmica ou óptica desse defeito, é apresentada uma crítica ao modelo originalmente proposto por Rusch e Seidel sugerindo-se um novo modelo estrutural para esse defeito.

### V.1 – Generalidades

O centro  $H_2O^-$  foi produzido em vários outros haletos alcalinos (KBr, RbCl, RbBr) por técnica análoga à utilizada em KCl. Os espectros de absorção óptica eletrônica do  $H_2O^-$ , nesses cristais, localizam-se todos na região da banda F, conforme é mostrado na Figura 16.

Utilizando-se a posição do máximo ( $\lambda_{max}$ ) das diversas bandas da Figura 16 e o parâmetro de rede (d) correspondente, fez-se um gráfico dos valores de  $\log(\lambda_{max})$  em função de  $\log(d)$  como é mostrado na Figura 17. Obteve-se uma reta indicando que o máximo da banda de absorção eletrônica do centro  $H_2O^-$  obedece à relação de Molwo Ivey ( $\lambda_{max} = ad^b$ ). Ajustando-se os quatro pontos experimentais à uma curva do tipo acima pelo método dos mínimos quadrados obteve-se os seguintes parâmetros do ajuste:  $a = 163,64$  e  $b = 3,04$ , (com fator  $r^2 = 0,97$ ).

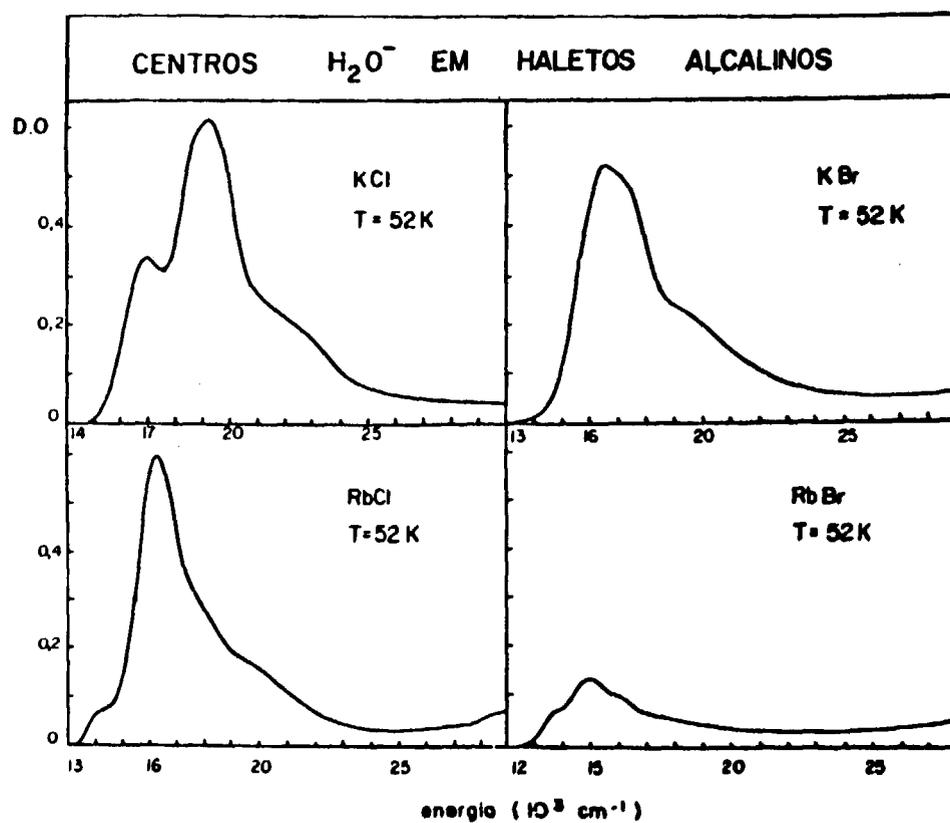


Figura 16 – Banda de Absorção Eletrônica (a 52K) de Centros  $\text{H}_2\text{O}^-$  para Vários Haletos Alcalinos

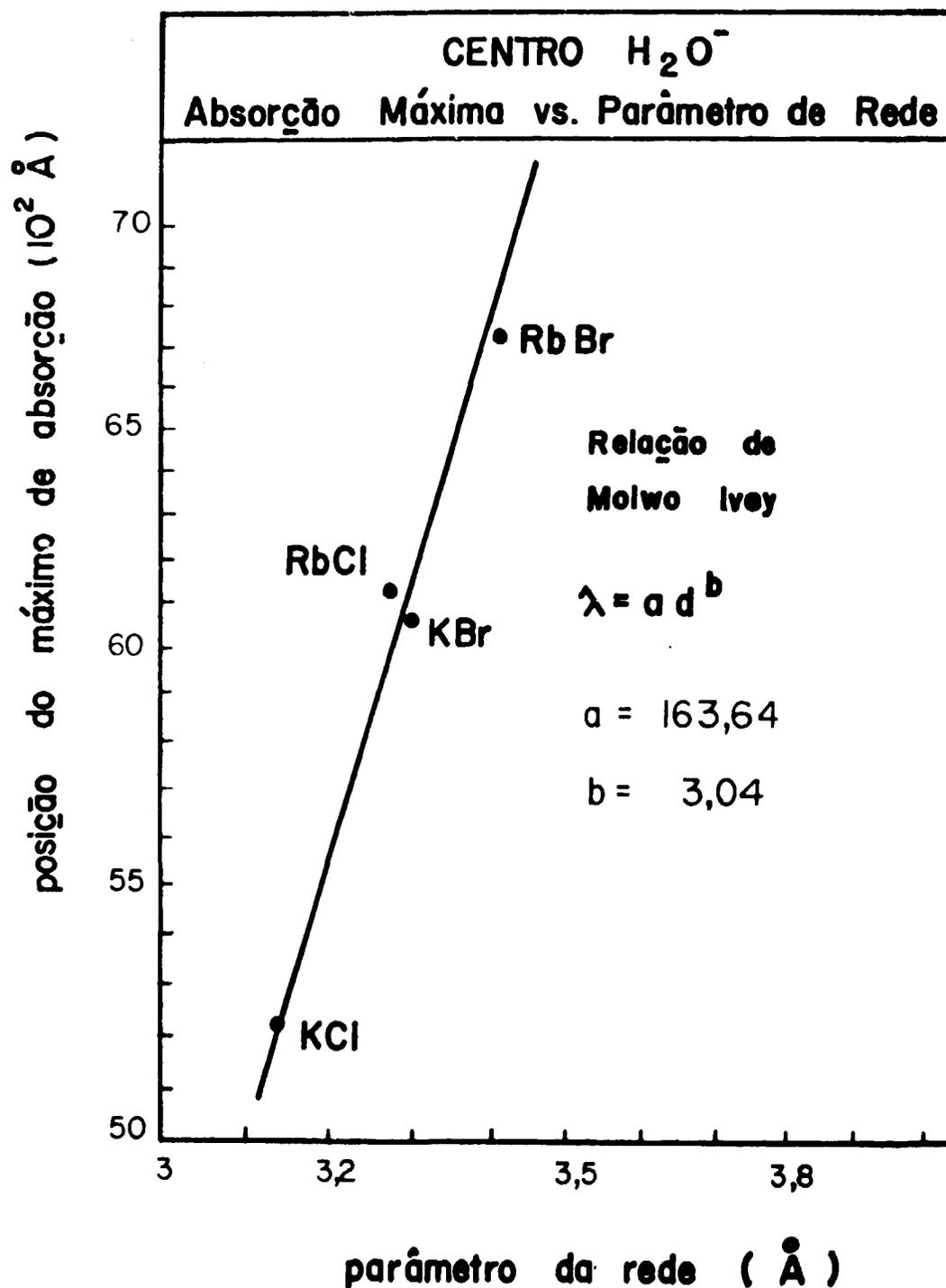


Figura 17 -- Posição do Máximo da Banda  $H_2O^-$  ( $\lambda_{max}$ ), a 77K, em Função do Parâmetro de Rede ( $d$ ), para Quatro Haletos Alcalinos

Das medidas de absorção óptica na região do infravermelho em KCl:OH<sup>-</sup>, contendo centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, detetou-se uma banda de absorção (sem estrutura) localizada em 1410 cm<sup>-1</sup> (a 77K) que foi atribuída à uma transição vibracional (localizada) do centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. O teste definitivo que levou à essa conclusão foi baseado na propriedade de fotodissociação do centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> que será discutida na seção V.3. Por ora basta mencionar que o centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> se fotodissocia completamente quando absorve luz na região da sua banda de absorção eletrônica. Desta forma, iluminou-se a amostra de KCl contendo centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, durante ~ 2 horas com luz monocromática de comprimento de onda coincidente com o máximo da banda de absorção principal do centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, sendo efetuada em seguida a medida de absorção no infravermelho. Observou-se dessa medida, que a banda localizada em 1410 cm<sup>-1</sup> anteriormente detetada, desapareceu com a fotodestruição dos centros H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. A seguir efetuou-se novo tratamento após o resfriamento até 77K, nova medida do espectro na região do infravermelho, sendo detetada novamente a banda de absorção localizada em 1410 cm<sup>-1</sup>. Obteve-se desta forma uma correlação segura entre a transição IR observada e a banda H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Devido a esta propriedade de fotodissociação do H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> pode-se confirmar que a banda de absorção em 1410 cm<sup>-1</sup> é provocada por uma transição vibracional do centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, ativa no infravermelho.

Um outro teste foi efetuado para se confirmar a presença de hidrogênio no defeito: o do efeito isotópico. Para tal utilizou-se uma amostra de KCl:OD<sup>-</sup> contendo centros D<sub>2</sub>O<sup>-</sup> produzidos da mesma forma que o H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Da medida do espectro de absorção na região do infravermelho detetou-se uma banda de absorção (sem estrutura) localizada em 1050 cm<sup>-1</sup> à 77K. Finalmente efetuou-se o teste da fotodissociação (mencionado acima), confirmando ser essa banda devida à uma transição vibracional do centro D<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. Essas duas bandas são mostradas na Figura 18 para as temperaturas de 52K e 77K, mostrando-se o efeito isotópico e o afinamento da banda com o decréscimo da temperatura. O efeito isotópico observado produz um deslocamento do máximo da banda para energia mais baixa por um fator igual a  $\frac{W(H_2O^-)}{W(D_2O^-)} = 1,343$ . Esse fator está bem próximo (desvio de 5%) do valor  $\sqrt{2}$  obtido para um oscilador harmônico simples quando substitui-se a massa  $m$  por  $2m$ . O resultado anterior mostra que esse oscilador comporta-se aproximadamente como um oscilador simples (um proton isolado) quanto ao efeito isotópico.

## V.2 – Absorção Óptica Principal do Centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> em KCl

A banda de absorção (principal) eletrônica do centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> apresenta uma estrutura composta por pelo menos quatro bandas gaussianas. A fim de obter-se essas bandas, utilizou-se um programa de computador (Apêndice B) que ajusta o espectro estruturado por uma soma de até 6 gaussianas. O programa ajusta os pontos experimentais (obtidos digitalizando-se o espectro à ser ajustado) por uma soma de gaussianas, cujo número, tem que ser previamente fixado. Os parâmetros das gaussianas [H(meia largura (cm<sup>-1</sup>) na metade da altura do pico), altura do pico em densidade óptica (D.O) e posição do pico em cm<sup>-1</sup>] são previamente estimados por ajuste manual e fornecidos ao programa. O "background" é aproximado por uma reta do tipo  $y = a + bx$  cujos parâmetros  $a$  e  $b$  são fornecidos ao programa. Além desses parâmetros ajustados e dos respectivos desvios, o programa fornece a área sob cada pico e também o desvio de cada ponto experimental em relação ao espectro ajustado. O critério utilizado na escolha do melhor ajuste do espectro por soma de 4,5 ou 6 gaussianas foi o da escolha daquele que apresentasse os valores dos parâmetros (ajustados) com o menor desvio. Portanto concluiu-se que o melhor ajuste é obtido por soma de 5 gaussianas onde se obtém, no ajuste mais desfavorável, um desvio de 17% para os valores dos parâmetros ajustados.

Na Figura 19a são mostrados os espectros de absorção e eletrônica do H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (medido experimentalmente a 52K) e sua estrutura obtida do ajuste por soma de 5 gaussianas. Os valores dos parâmetros (ajustados) e a área sob cada banda dessa estrutura estão relacionados na Tabela VI.

### V.2.1 – Estudo com a Temperatura

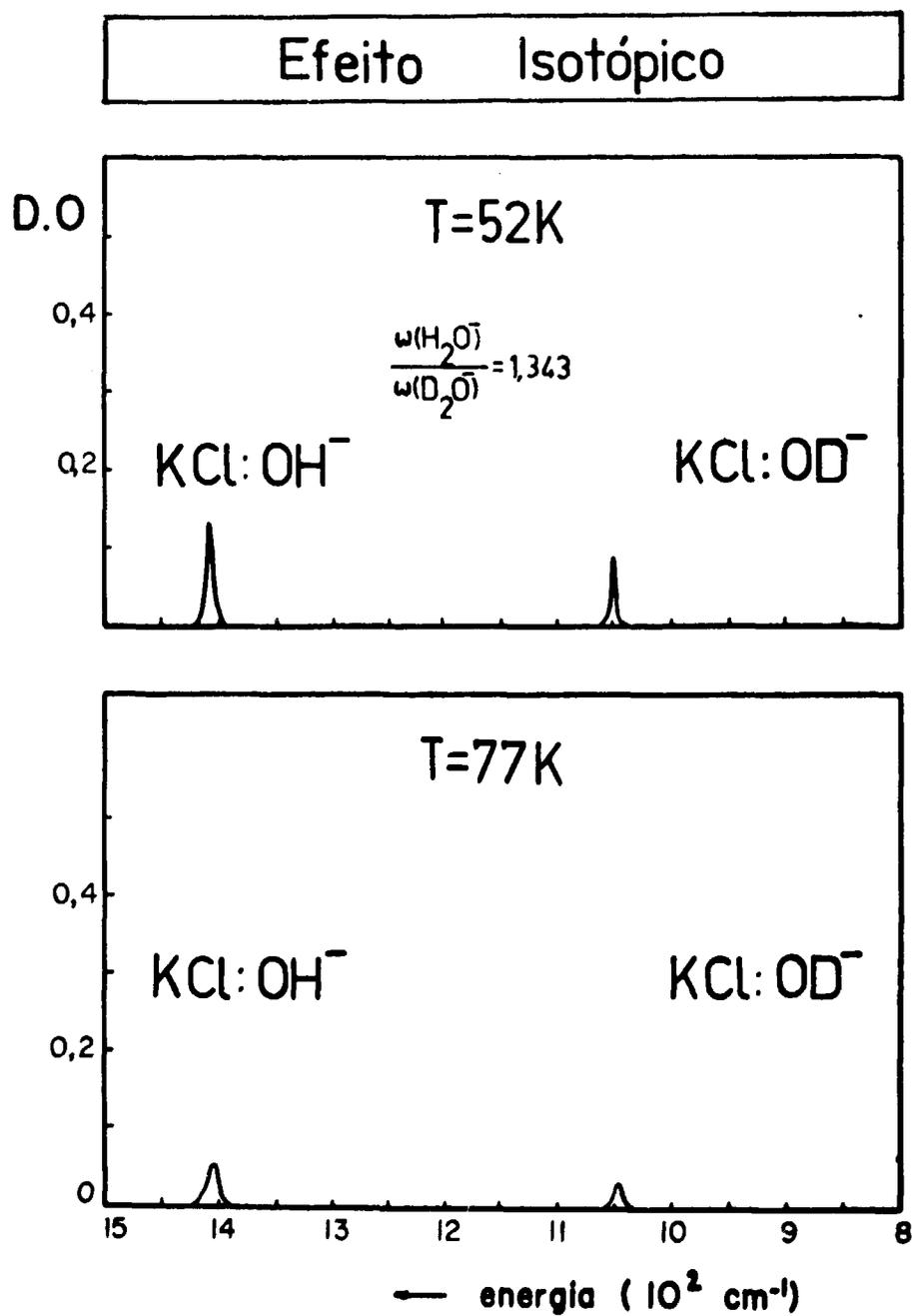


Figura 18 – Transição de Modo Local, Ativa no Infravermelho, do Centro H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> em KCl. Efeito de Temperatura e Desvio Isotópico

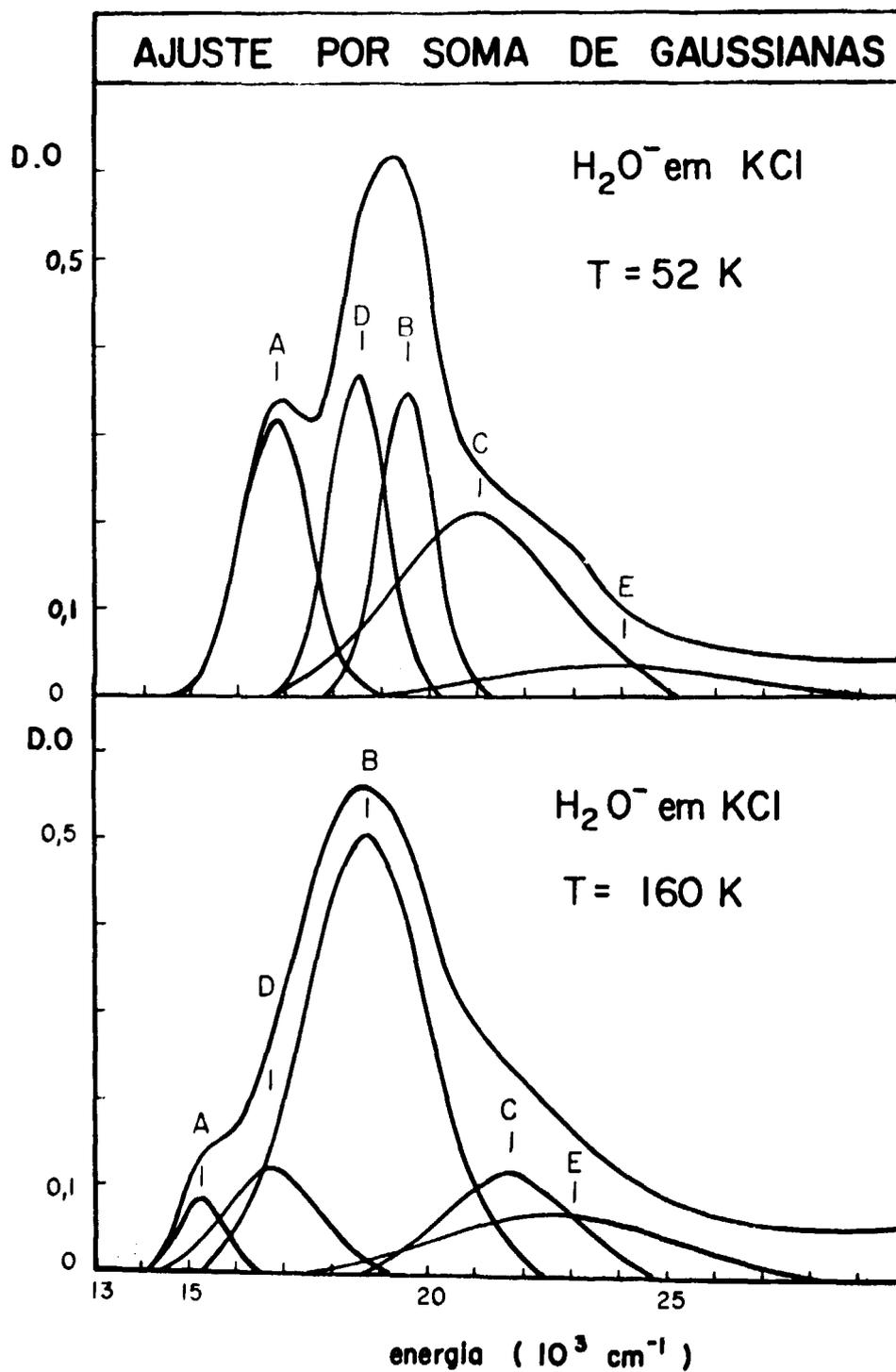


Figura 19 – Ajuste da Banda de Absorção Óptica Eletrônica do Centro  $H_2O^-$  em KCl à 52K e 160K, por Soma de 5 Gaussianas. As Bandas A, D, B, C, E que Compõem essa Estrutura Foram Desenhadas Utilizando-se os Parâmetros da Tabela VI

Efetou-se várias medidas do espectro de absorção óptica eletrônica do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  numa amostra de  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  em várias temperaturas, a fim de estudar a variação da forma da banda com a temperatura. As diferentes formas dessa banda são mostradas na Figura 20, para as seguintes temperaturas da amostra: 52 K, 77 K, 100 K, 120 K, 160 K e 200 K.

Utilizou-se o programa de computador (mencionado no item anterior) para decomposição da estrutura da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  à 160K em 5 gaussianas. Na Figura 19b são mostradas a banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  e sua sub-estrutura (à  $T = 160\text{K}$ ).

Tabela VI

(CENTRO $\text{H}_2\text{O}^-$ EM KCl)								
Parâmetros Ajustados								
Banda	Pos. do Máximo ( $\text{cm}^{-1}$ )		Meia Largura ( $\text{cm}^{-1}$ )		Altura do Pico (D.O)		Área (banda i) / Área total x 100%	
	52K	160K	52K	160K	52K	160K	52K	160K
A	16838	15220	694	472	0,316	0,084	20,4%	3,6%
D	18572	16759	594	958	0,366	0,117	20,2%	10,1%
B	19604	18691	579	1276	0,348	0,502	18,7%	58,2%
C	21045	21636	1728	1318	0,206	0,114	33 %	13,7%
E	23860	22641	2351	2304	0,035	0,069	7,7%	14,4%

Comparando as Figuras 19a e 19b observa-se que ocorrem mudanças nas áreas sob cada banda da sub-estrutura, com o aumento da temperatura embora a área total seja mantida constante com um desvio máximo de 2,3%. Inicialmente a 52K, as áreas sob as bandas A, D, B, C, E representam respectivamente 20,4%; 20,2%; 18,7%; 33,0% e 7,7% da área total da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  (estruturada). Já à 160K as áreas sob as bandas A, D, B, C, E, representam respectivamente 3,6%; 10,1%; 58,2%; 13,7% e 14,4% da área total sob a banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Esse resultado mostra que há uma aparente redistribuição de população das diversas transições eletrônicas com o aumento da temperatura, modificando sensivelmente a sub-estrutura dessa banda e indicando uma possível mudança na simetria do centro.

### V.3 – Fotodissociação do Centro $\text{H}_2\text{O}^-$ em KCl

Observou-se uma nova propriedade do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ , que foi a sua fotodissociação no estado eletrônico excitado a baixa temperatura. O centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  quando exposto à luz de comprimento de onda na região da sua banda de absorção eletrônica pode dissociar-se produzindo outros defeitos. A fotodissociação do  $\text{H}_2\text{O}^-$  foi observada em vários haletos alcalinos (KCl, KBr, RbCl, KBr) e detalhada para o KCl, como se descreve a seguir.

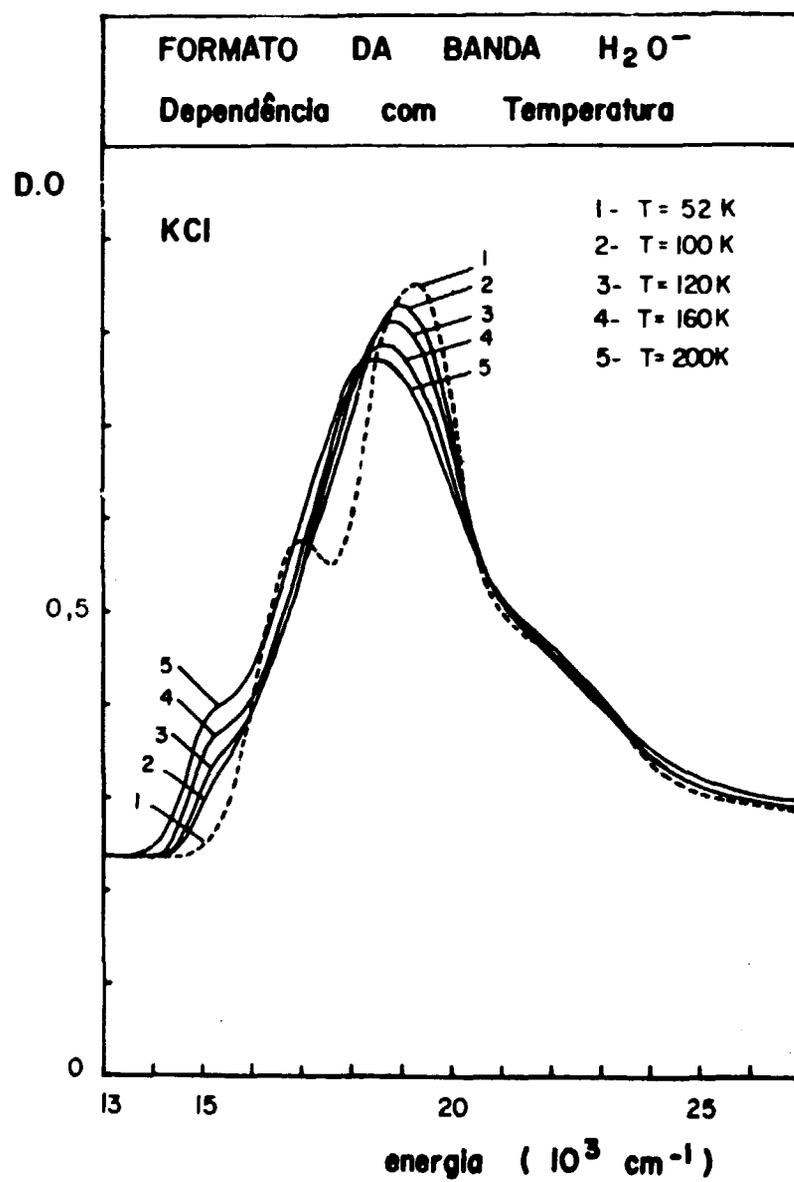


Figura 20 — Efeito de Temperatura na Absorção Óptica Eletrônica do Centro  $H_2O^-$  em KCl

### V.3.1 – Fotodissociação à 77 K

Realizou-se dois experimentos de fotodissociação de  $\text{H}_2\text{O}^-$  à 77 K em diferentes amostras de KCl. No primeiro experimento (Experimento 1, Amostra 1) iluminou-se a amostra 1 com luz monocromática de comprimento de onda coincidente com o máximo da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ . A geometria e a fonte de luz monocromática utilizada nesse processo foi a do espectrofotômetro "Carl Zeiss", conforme mencionado na seção III.6. As fendas de entrada e saída de luz no monocromador, utilizadas foram: de 2 mm e 5 mm (tipo S-5) respectivamente. Os resultados obtidos nesse experimento podem ser vistos na Figura 21. Nessa figura observa-se um incremento na intensidade da banda  $\text{U}_2$  e da banda  $\text{OH}^-$  correspondente a um decréscimo na intensidade da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ , indicando a formação de centros  $\text{U}_2$  e  $\text{OH}^-$  a partir da fotodissociação do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

Fazendo-se um gráfico do decréscimo do máximo da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\Delta\text{D.O}(\text{H}_2\text{O}^-)$ , versus o incremento do máximo da banda  $\text{U}_2$ ,  $\Delta\text{D.O}(\text{U}_2)$ , e do máximo da banda  $\text{OH}^-$ ,  $\Delta\text{D.O}(\text{OH}^-)$ , obtidos na Figura 21, construiu-se a Figura 22. O comportamento linear obtido, mostra que os incrementos  $\Delta\text{D.O}(\text{U}_2)$  e  $\Delta\text{D.O}(\text{OH}^-)$  são sempre proporcionais ao decréscimo  $\Delta\text{D.O}(\text{H}_2\text{O}^-)$ , indicando que a formação dos centros  $\text{U}_2$  e centros  $\text{OH}^-$ , nesse processo, provém da destruição dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$ , por excitação óptica (fotodissociação).

Tendo em vista esses resultados e também o fato de que o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  é produzido termicamente por um centro  $\text{U}_2$  ( $\text{H}_1^0$ ) e um centro  $\text{OH}^-$  (conforme foi discutido no item IV.1.5), conclui-se que a equação para a fotodissociação do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  é a seguinte:



Essa equação que consiste numa reversão da reação expressa na equação, (17) de formação de  $\text{H}_2\text{O}^-$ , propõe que se deve observar um número de centros  $\text{U}_2$  produzidos igual ao número de centros  $\text{OH}^-$  produzidos e ambos iguais ao número de  $\text{H}_2\text{O}^-$  fotodestruidos. A fim de verificar se realmente são produzidas quantidades iguais de centros  $\text{U}_2$  e de centros  $\text{OH}^-$  após a fotodissociação, efetuou-se um gráfico (para o experimento 1) de  $\Delta\text{D.O}(\text{U}_2)$  contra  $\Delta\text{D.O}(\text{OH}^-)$ , obtidos da Figura 21, obtendo-se a Figura 23-A. O comportamento linear obtido indica que a proporção entre os incrementos das bandas  $\text{U}_2$  e  $\text{OH}^-$  é constante. Utilizando-se o coeficiente angular (extraído da reta da Figura 23-A) e a fórmula de Smácula (6) obtém-se a constante de proporcionalidade entre o incremento da concentração de  $\text{U}_2$ ,  $\Delta\text{N}(\text{U}_2)$ , e o incremento da concentração de  $\text{OH}^-$ ,  $\Delta\text{N}(\text{OH}^-)$ , como segue:

$$\Delta\text{N}(\text{U}_2) f_{\text{U}_2} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{\text{U}_2} H(\text{U}_2) \Delta\text{D.O}(\text{U}_2)$$

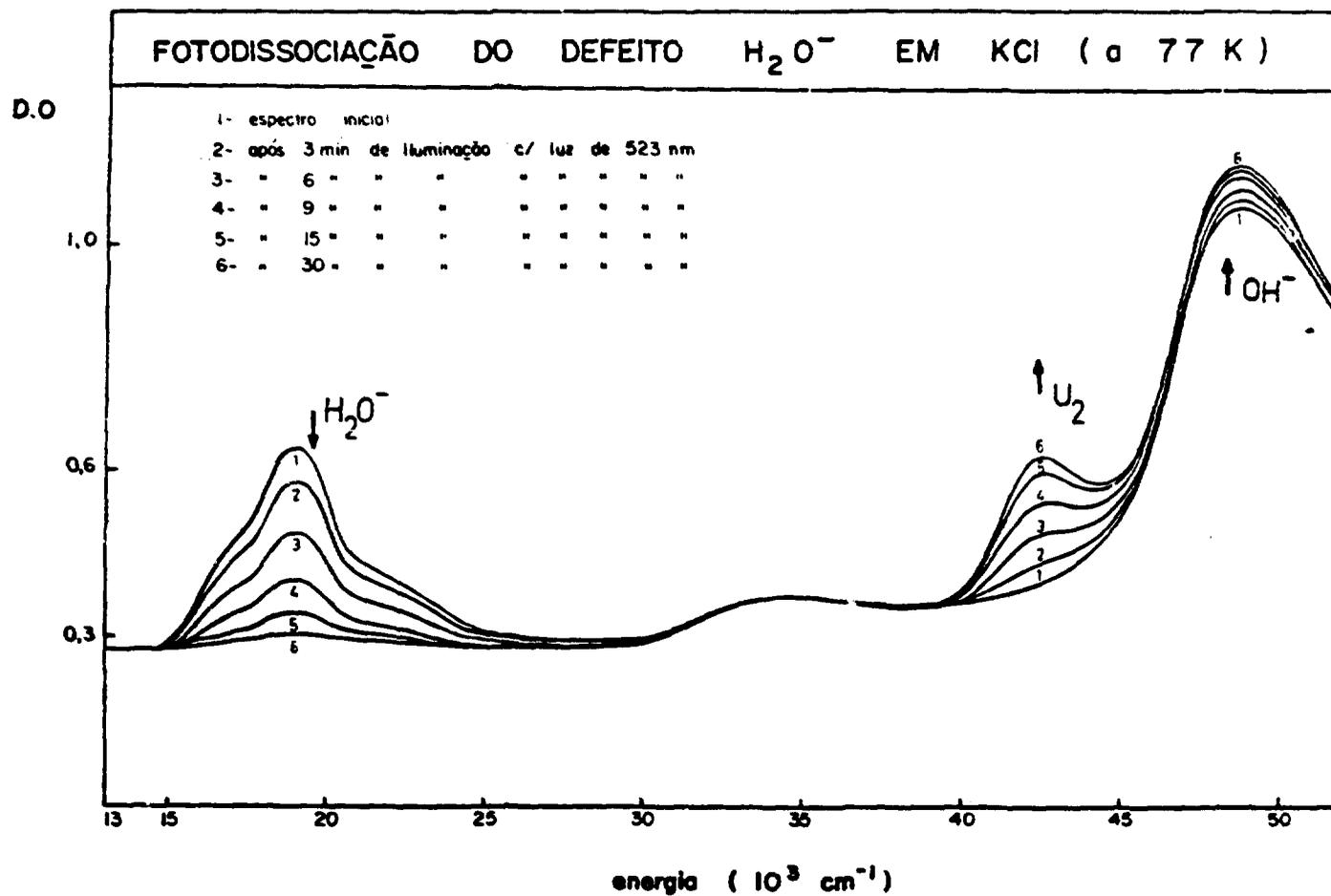
$$\Delta\text{N}(\text{OH}^-) f_{\text{OH}^-} = C \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{\text{OH}^-} H(\text{OH}^-) \Delta\text{D.O}(\text{OH}^-)$$

portanto

$$\frac{\Delta\text{N}(\text{U}_2)}{\Delta\text{N}(\text{OH}^-)} = \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{\text{U}_2} \left[ \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \right]_{\text{OH}^-} \frac{f_{\text{U}_2} H(\text{U}_2) \Delta\text{D.O}(\text{U}_2)}{f_{\text{OH}^-} H(\text{OH}^-) \Delta\text{D.O}(\text{OH}^-)} \quad (35)$$

com:

$$\text{— intensidade de oscilador}^{(33)} (\text{à } 77 \text{ K}): \quad f_{\text{U}_2} = 0,33; \quad f_{\text{OH}^-} = 0,14$$



**Figure 21** — Mudanças Relativas no Espectro de Absorção Óptica Eletrônica de uma Amostra de KCl à 77K, Contendo Centros  $H_2O^-$ , Quando Iluminada com Luz (523 nm) Coincidente com o Máximo da Banda  $H_2O^-$ . Nessa Figura Pode-se Notar o Crescimento das Bandas  $U_2$  e  $OH^-$  em Consequência do Decréscimo da Banda  $H_2O^-$

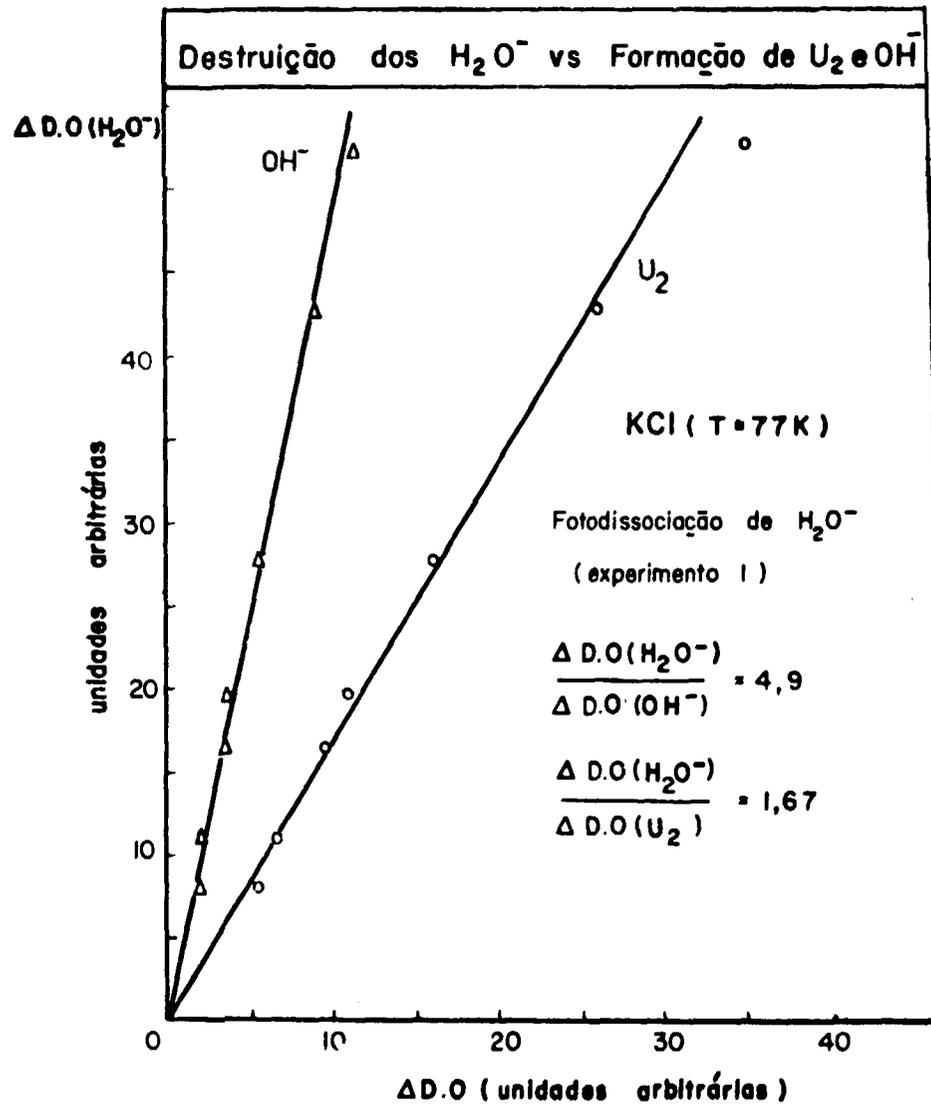
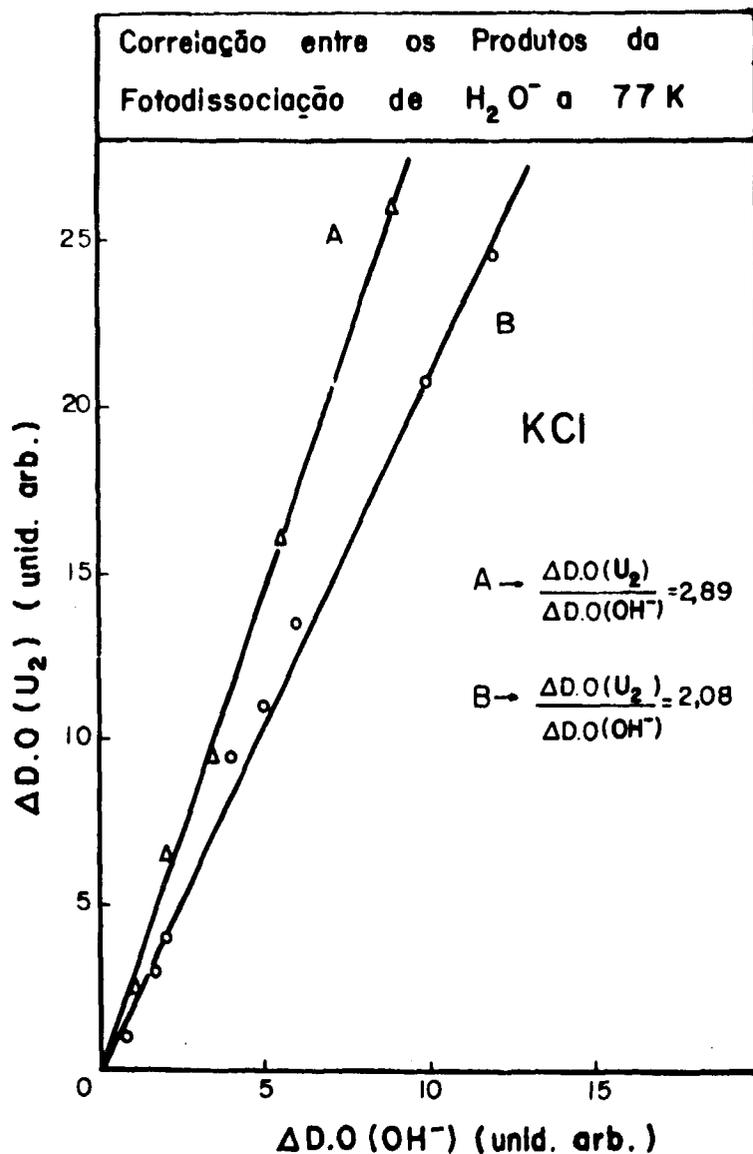


Figura 22 - Gráfico do Decréscimo do Máximo da Banda  $H_2O^-$  Versus o Incremento do Máximo da Banda  $U_2$  e do Máximo da Banda  $OH^-$  Durante o Processo de Fotodissociação do Centro  $H_2O^-$  em KCL



**Figura 23** - A. Crescimento do Máximo da Banda  $U_2$  em Função do Crescimento do Máximo da Banda  $OH^-$  Durante a Fotodissociação do Centro  $H_2O^-$  no Experimento 1.  
 B. Idem A, para Experimento 2.  
 A Fotodissociação em B é Realizada na Presença de Maior Número de Centros  $O^-$  do que a Fotodissociação em A. Em Consequência disso, tem-se maior Número de Centros  $OH^-$  Produzidos em B do que em A

– razão entre as larguras à meia altura<sup>(33)</sup>:  $\frac{H(U_2)}{H(OH^-)} = 0,69$

– índice de refração estimado para  $52K \lesssim T \lesssim 77K$ , no máximo da banda:  $n_{U_2} = 1,604$ ;  
 $n_{OH^-} = 1,645$

Substituindo-se esses valores e o valor obtido para o coeficiente angular  $\frac{\Delta D.O(U_2)}{\Delta D.O(OH^-)} = 2,89$  na expressão (35) vem que  $\frac{\Delta N(U_2)}{\Delta N(OH^-)} = 0,90$ . Esse resultado mostra que nesse experimento de fotodissociação de

$H_2O^-$ , são detetados, em média, um número de centros  $OH^-$  10% maior do que o número de centros  $U_2$ . Como esse processo de fotodissociação é efetuado na presença de centros  $O^-$  – produzidos inicialmente na fotodissociação do  $OH^-$ , conforme mencionado na seção IV.1 – pode ocorrer que alguns centros  $U_2$  produzidos na fotodissociação do  $H_2O^-$  adquiram energia cinética tal que encontrem o seu anti-centro  $O^-$  produzindo centros  $OH^-$ , sendo esse processo mais eficiente quanto maior for o número de centros  $O^-$  disponíveis. Para verificar essa hipótese resolveu-se efetuar outro experimento (Experimento 2, Amostra 2) análogo ao anterior, utilizando a fenda de 1 mm para entrada e a fenda de 5 mm (tipo S-5) para a saída do monocromador. A fenda de entrada foi reduzida de 2 mm para 1 mm apenas para tornar o processo mais lento, reduzindo aproximadamente à metade o número de fotons incidentes na amostra. Nesse experimento utilizou-se uma amostra de KCl contendo além dos centros  $H_2O^-$  e  $OH^-$ , um número maior de centros  $O^-$  do que na amostra utilizada no experimento anterior, pois obteve-se uma conversão inicial de  $OH^-$  em  $U_2$  e  $O^-$  de  $\sim 42\%$  (amostra nº 2). No experimento anterior à este a conversão inicial de  $OH^-$  em  $U_2$  e  $O^-$  foi de  $\sim 33\%$  (experimento 1, amostra 1).

O resultado desse experimento é apresentado na Figura 23-B onde se fez um gráfico do incremento do máximo da banda  $U_2$  em função do incremento do máximo da banda  $OH^-$ . Obteve-se um comportamento linear semelhante ao da Figura 23-A mas com coeficiente angular diferente.

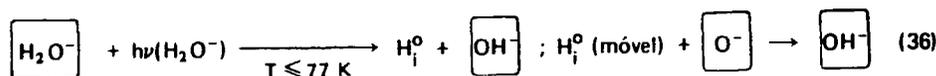
Substituindo-se o valor do coeficiente angular da reta incluída na Figura 23-B,  $\frac{\Delta D.O(U_2)}{\Delta D.O(OH^-)} = 2,08$  e os

valores (anteriormente utilizados) dos parâmetros  $(H, f, n)$  na expressão (35) vem que  $\frac{\Delta N(U_2)}{\Delta N(OH^-)} = 0,65$ .

Esse resultado mostra que nesse experimento (nº 2) de fotodissociação de  $H_2O^-$  são detetados em média, 35% mais centros  $OH^-$  do que centros  $U_2$ . Isto confirma a hipótese anterior de que o excesso de  $OH^-$  detetado após a fotodissociação do  $H_2O^-$  seja devido à recombinação de uma parte dos centros  $U_2$  – também produzidos nesse processo – com os centros  $O^-$  presentes. Uma comparação entre o primeiro e o segundo experimento mostra que no segundo onde o número de centros  $O^-$  presentes durante a fotodissociação é maior do que no primeiro, há um excesso de 21% de  $OH^-$  e no primeiro experimento há um excesso de 5% de  $OH^-$  em comparação com a proporção 1:1 proposta na equação (34).

Do acima descrito já se pode parcialmente concluir que os defeitos que compõe o centro  $H_2O^-$  são  $OH^-$  e  $U_2$  ( $H_1^0$ ). Com base nesses resultados, supondo-se então que cada centro  $H_2O^-$  dissociado produz um centro  $H_1^0$  e um  $OH^-$ , pode-se estimar as intensidades de oscilador das bandas que compõe a estrutura da banda  $H_2O^-$ . Para tanto, em qualquer processo com mais ou menos centros  $O^-$  disponíveis, o número de centros  $H_2O^-$  destruídos é igual à média aritmética das quantidades de centros  $OH^-$  e  $U_2$  produzidos. Para mostrar isso, utilizou-se aqui o valor da intensidade de oscilador (total) da banda  $H_2O^-$ ,  $\Sigma f_{H_2O^-} = 0,62$  (que será calculado a seguir). Utilizando-se o método da pesagem calculou-se a área equivalente ao decréscimo da banda  $H_2O^-$  entre os espectros 1 e 6 da Figura 21 devido à destruição de  $N_{H_2O^-}$  centros  $H_2O^-$ . Essa área (por pesagem) é equivalente à área de uma gaussiana hipotética cujos parâmetros  $H$  (altura do pico em D.O) e  $\sigma$  (largura em  $V$  à meia altura) estão relacionados por Área (por pesagem) =  $1,2533 H(D.O) \cdot \sigma(eV)$ . Assim calculou-se  $N_{H_2O^-}$  utilizando a fórmula de Smakula (6) para uma gaussiana equivalente, de mesma área, com  $H \cdot \sigma = \frac{\text{Área (por pesagem)}}{1,2533}$  e intensidade de oscilador total igual a 0,62. O valor obtido foi  $N_{H_2O^-} = 0,0179C$ ; ( $C = \text{constante}$ ). Os aumentos

equivalentes (medidos) nas densidades ópticas dos máximos das bandas  $U_2$  e  $OH^-$  foram:  $\Delta D.O(U_2) = 0,163$  e  $\Delta D.O(OH^-) = 0,068$ . Utilizando os seguintes valores dos parâmetros encontrados na literatura:  $f_{U_2} = 0,33$ ,  $f_{OH^-} = 0,14$ ,  $n_{U_2} = 1,604$  e  $n_{OH^-} = 1,645$  (índice de refração no máximo da banda), obteve-se  $N_{U_2} = 0,0159C$  e  $N_{OH^-} = 0,022C$  que são respectivamente as concentrações de centros  $U_2$  e  $OH^-$  produzidos. Portanto obtém-se que:  $\bar{N} = \frac{N_{U_2} + N_{OH^-}}{2} = 0,0189C$ . Comparando  $\bar{N}$  com  $N_{H_2O^-}$  verifica-se que  $\bar{N} = N_{H_2O^-}$  dentro de um desvio de 6% do valor de  $N_{H_2O^-}$ . Com base nesses resultados propõe-se a seguinte equação para esse processo:



Utilizando esses resultados calculou-se a intensidade de oscilador-total da banda  $H_2O^-$  — resultante da soma tória das intensidades de oscilador correspondente às cinco bandas que compõe essa estrutura;  $\Sigma f_{H_2O^-} = f_A + f_B + f_C + f_D + f_E$ . O método utilizado foi o da comparação entre áreas como será descrito a seguir. As áreas  $A_{H_2O^-}$  e  $A_{U_2}$ , respectivamente, sob as bandas  $H_2O^-$  e  $U_2$  entre os espectros 1 e 6 da Figura 21, foram obtidas pelo método da pesagem. Tendo em vista o resultado anterior que mostrou haver no experimento 1 um consumo de 5% dos centros  $U_2$  produzidos (na fotodissociação do  $H_2O^-$ ), devido à sua recombinação com centros  $O^-$ , corrigiu-se o valor medido da área  $A_{U_2}$  acrescentando-se a ele 5% do seu valor. Assim a razão obtida entre as duas áreas é dada por  $\frac{A_{H_2O^-}}{A_{U_2}} = 1,742$ . Sabe-se que a fórmula de Smákula também pode ser escrita em termos da área sob a gaussiana, como segue:  $Nf = C \text{ Área} \frac{n}{(n^2 + 2)^2}$  onde  $C$  é uma constante. Utilizando essa expressão para a razão  $\frac{A_{H_2O^-}}{A_{U_2}}$  medida vem:

$$\frac{\Delta N_{H_2O^-} \Sigma f_{H_2O^-}}{\Delta N_{U_2} f_{U_2}} \left[ \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \right]_{H_2O^-} \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{U_2} = 1,742$$

O número de centros  $H_2O^-$  destruídos é igual ao número de centros  $U_2$  produzidos pois já efetuou-se a correção de 5%, portanto  $\frac{\Delta N_{H_2O^-}}{\Delta N_{U_2}} = 1$ .

Assim

$$\Sigma f_{H_2O^-} = 1,742 \left[ \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right]_{H_2O^-} \cdot \left[ \frac{(n^2 + 2)}{n} \right]_{U_2} \cdot f_{U_2} \quad (37)$$

substituindo-se os valores dos parâmetros utilizados em (36),  $f_{U_2} = 0,33$ ,  $n_{H_2O^-} = 1,496$  e  $n_{U_2} = 1,604$ , na expressão (37), obtém-se o seguinte valor para a intensidade de oscilador total da banda  $H_2O^-$  em KCl (a 77 K):  $\Sigma f_{H_2O^-} = 0,62$ . Esse valor encontrado para  $\Sigma f_{H_2O^-}$  pode ser interpretado por uma distribuição de carga eletrônica onde 62% são responsáveis pela absorção de luz na região da banda F — produzindo a banda  $H_2O^-$  — sendo que os restantes 38% permanecem distribuídos pelas 6 cargas positivas da primeira coordenação.

Como a área total da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  se mantém constante com a variação da temperatura (entre 52K a 160K) isto implica que a intensidade de oscilador total independe de T portanto:

$$f_{\text{H}_2\text{O}^- \text{ (total)}}_{52\text{K}} = f_{\text{H}_2\text{O}^- \text{ (total)}}_{160\text{K}} = 0,62 \text{ (valor medido a 77K)}$$

Utilizando esse valor para a intensidade de oscilador total da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$  e os valores das áreas sob as bandas A, D, B, e E que compõe a estrutura da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ , ver Tabela IV, calculou-se as intensidades de oscilador para cada banda componente, nas temperaturas de 52K e 160K pelo método comparativo entre áreas, como segue:

$$\frac{f_i}{\sum f_{\text{H}_2\text{O}^-}} = \frac{\text{Área (banda i)}}{\text{Área (banda } \text{H}_2\text{O}^-)} \quad \text{onde } i = \text{A, D, B, C, E}$$

$f_i$  é a intensidade de oscilador da banda i.

Os valores  $f_i$  assim calculados encontram-se na Tabela VII.

Tabela VII

Banda $\text{H}_2\text{O}^-$ em KCl	Intensidade de Oscilador (f)	
	T = 52K	T = 160K
A	0,13	0,02
D	0,13	0,06
B	0,12	0,36
C	0,21	0,08
E	0,05	0,09

Esta variação de f em alguns casos de até um fator de 5 (transição A) leva à suposição de que o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  tem simetria muito baixa encontrando-se numa configuração tal que as transições apresentadas sofrem uma forte dependência com a temperatura. À baixas temperaturas, a simetria sendo menor faz com que transições inicialmente proibidas a temperaturas altas sejam permitidas. A altas temperaturas, transições tipo B e E são favorecidas em detrimento das demais que vão contribuir com as de maior probabilidade. Comparando os parâmetros, meia largura e posição de arco, da banda B a 160 K (Tabela VI) com os parâmetros da banda principal do centro F, verifica-se que dentro de um desvio de 5% esses parâmetros coincidem. Isto significa que para temperaturas  $\sim 160\text{K}$  a simetria do centro muda de tal forma que sua transição eletrônica de maior probabilidade (ocupando maior área) se aproxima à do centro F.

### V.3.2 – Estudo da Fotodissociação do $\text{H}_2\text{O}^-$ com a Temperatura

Foram efetuados vários experimentos de fotodissociação do centro  $H_2O^-$  em KCl nas seguintes temperaturas: 52K, 77K, 90K, 105K, 120K e 150K, iluminando-se sempre no máximo (correspondente à temperatura da fotodissociação) da banda  $H_2O^-$  com fendas de 1 mm na entrada e 5 mm (tipo S-5) na saída do monocromador e geometria já descrita anteriormente. Os pontos experimentais para cada experimento de fotodissociação numa temperatura T foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados à uma curva do tipo  $D.O = D.O_0 \cdot e^{-\alpha t}$  onde t é o tempo de iluminação. Do ajuste obtém-se  $\alpha$  (cujo inverso é  $\tau$ ; tempo de relaxação na temperatura T). Nos vários ajustes efetuados, nesse estudo, obteve-se os coeficientes de determinação,  $r^2$ , variando entre 0,97 e 1,00, mostrando que o decaimento dos centros  $H_2O^-$  durante a fotodissociação numa temperatura fixa T obedece uma lei exponencial ou seja, um processo de primeira ordem. Os vários valores de  $\tau$  obtidos dos ajustes estão relacionados na Tabela VIII.

Sabe-se que  $\tau = \tau_0 e^{E/K_B T}$  onde E é a energia de ativação térmica do processo e T a temperatura absoluta da amostra. Fazendo-se um gráfico dos valores de  $\tau$  em função do inverso da temperatura (dados contidos na Tabela VIII), num papel monolog, obtém-se a Figura 24. Basicamente essa figura apresenta duas regiões onde  $\tau$  varia linearmente com T por  $\ln \tau$  varia linearmente com  $T^{-1}$  região I para  $T \geq 120K$  e região II para  $T < 120K$ . A energia de ativação é obtida a partir do coeficiente angular da reta utilizando-se a seguinte expressão:

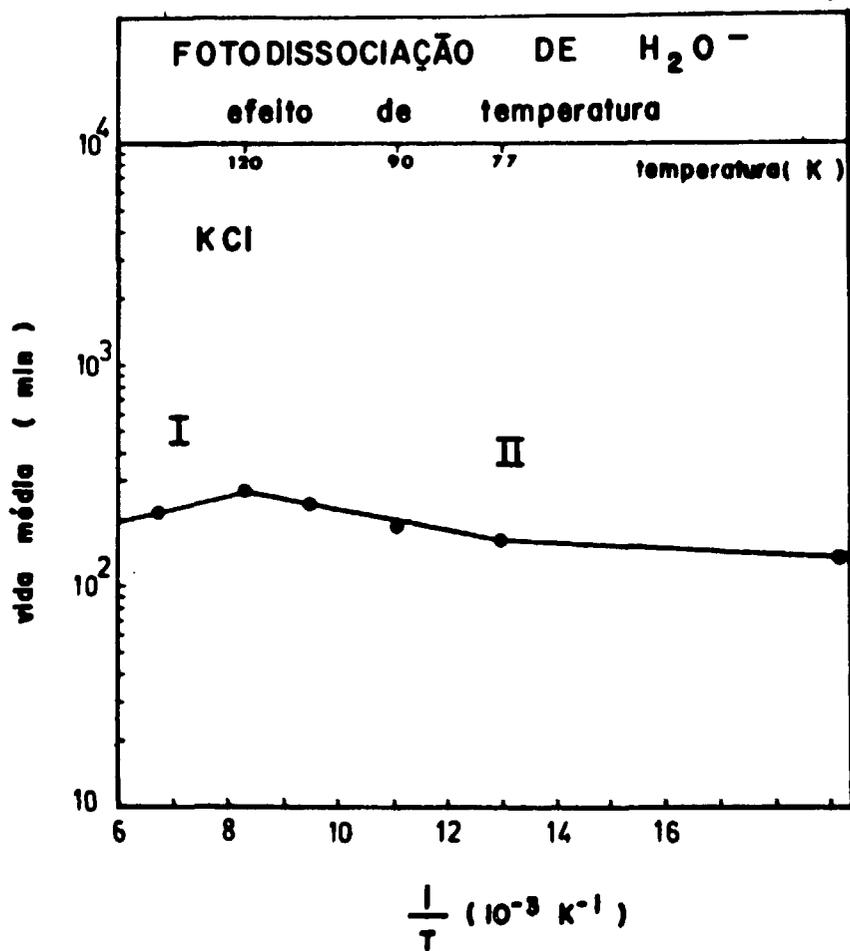
$$E = \text{coeficiente angular} \times \ln 10 \times K_B \quad (38)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

Tabela VIII

Temperatura da fotodissociação (K)	Vida média $\tau$ (min)
52	134,7
77	163,0
90	188,3
105	237,1
120	268,5
150	219,6

O valor da energia de ativação, calculado utilizando-se a expressão (38), para a região I da Figura 24 é o seguinte:  $E_1 = 0,0106$  eV, mostrando que o processo de fotodissociação do centro  $H_2O^-$  torna-se mais eficiente com o aumento da temperatura (em que se processa a fotodissociação) a partir de  $\sim 120K$ . A região II mostra que o processo de fotodissociação do centro  $H_2O^-$  torna-se menos eficiente à medida que eleva-se o valor da temperatura de 52K para 120K. Essa diminuição (observada na região II) de eficiência da fotodissociação com o aumento da temperatura (de 52K até 120K) foi interpretada como sendo devida à mudança de intensidade das bandas gaussianas, que compõe a estrutura da principal banda de absorção eletrônica do centro  $H_2O^-$ , com o aumento da temperatura; Figura 19. Como, nesse processo, iluminou-se sempre no máximo da principal banda de absorção do centro  $H_2O^-$  e pelo fato que esse máximo está próximo do máximo da banda B da estrutura, conclui-se que:



**Figura 24** – Efeito de Temperatura no Processo de Fotodissociação do Centro  $H_2O^-$  em KCl. Pode-se Notar que para  $T > 120K$  o Processo Torna-se Mais Eficiente com o Aumento de  $T$  (Região I) e na Região II ( $T < 120K$ ) o Processo Torna-se Menos Eficiente com o Aumento da Temperatura. A Iluminação foi Efetuada Sempre no Máximo da Banda  $H_2O^-$

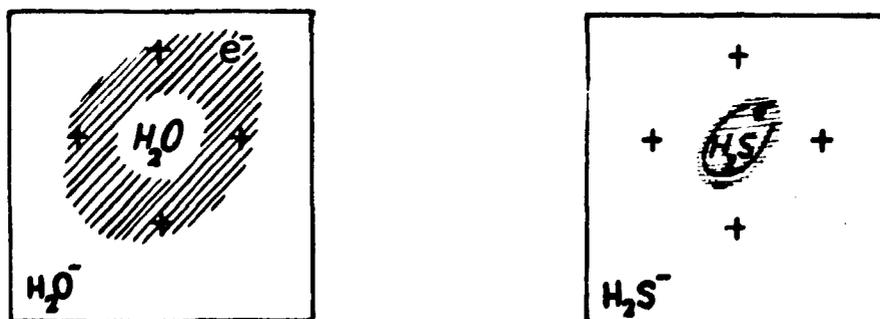
A transição responsável pela formação da banda B favorece menos a dissociação do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  do que as transições responsáveis pelas bandas D e C. Isto porque em  $T=52\text{K}$  onde o processo de fotodissociação é mais eficiente do que em  $T=120\text{K}$ , a banda B é menos intensa e as intensidades D e C na região do máximo (da banda  $\text{H}_2\text{O}^-$ ) são maiores do que em temperaturas acima de  $52\text{K}$ . Isto está de acordo com a suposição de mudança da população das transições.

#### V.4 – Modelo para o Centro $\text{H}_2\text{O}^-$

Inicialmente será apresentado o modelo estrutural proposto em 1971 por Rusch e Seidel<sup>(33)</sup> para o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Com base em medidas magnéticas (ERS e ENDOR) eles propuseram que o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  é basicamente um centro F perturbado pela molécula de água embebida nele. A seguir serão apresentadas uma série de observações experimentais que contrariam a formação de molécula de água mas não o caráter de centro F desse defeito. Cabe esclarecer que todos os argumentos apresentados contrários à produção de moléculas de água são baseados em observações experimentais completamente novas (inéditas) e portanto desconhecidas pelos autores Rusch e Seidel. Por fim utilizar-se-á o caráter de centro F, proposto por Rusch e Seidel para o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  e os resultados do estudo com temperatura, obtidos no presente trabalho para o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  no estado fundamental e no estado excitado (foto dissociação) na proposição do novo modelo.

##### V.4.1 – Modelo Proposto por Rusch e Seidel

Rusch e Seidel<sup>(32,33)</sup> após efetuarem várias medidas de ESR e ENDOR para o substitucional  $\text{H}_2\text{O}^-$  em KCl (à temperatura de hélio líquido) propuseram o seguinte modelo para esse defeito: O centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  pode ser considerado como um centro F perturbado por uma molécula de água embebida nele. O elétron desemparelhado que é opticamente ativo está fortemente ligado à vacância de cloro de maneira parecida com o elétron do centro F. Essa é uma situação bem diferente da que ocorre no defeito  $\text{H}_2\text{S}^-$  onde o elétron mais extenso do defeito está ligado à molécula ocupando um orbital da mesma<sup>(19)</sup>; veja na Figura abaixo.



Na ausência de campo elétrico externo o eixo de simetria juntamente com o modelo de dipolo elétrico da molécula de água apontam aleatoriamente em qualquer uma das oito direções  $\langle 111 \rangle$  do cristal e o eixo principal da molécula aponta numa das três direções  $\langle 110 \rangle$  perpendiculares ao eixo molecular  $\langle 111 \rangle$ . A vacância de cloro (diâmetro  $\sim 3,72 \text{ \AA}$ ) é bem maior que a molécula de água (comprimento da ligação O-H é  $\sim 0,96 \text{ \AA}$ ). A molécula de água dentro dessa vacância sofre sucessivas reorientações entre as possíveis direções  $\langle 111 \rangle$ . Em temperaturas de hélio líquido o tempo de reorientação,  $\tau$ , é da ordem de segundos. Em temperaturas maiores (acima de  $30\text{K}$ ) o tempo de reorientação tem uma dependência do tipo Arrhenius:  $\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_0}{KT}\right)$  onde  $E_0 \sim 0,025 \text{ eV}$  e  $\nu_0 \sim 10^{14} \text{ seg}^{-1}$ . Nesse caso o tempo de

reorientação torna-se tão pequeno que se observa um movimento médio de rotação da molécula dentro da vacância. Dos efeitos de alinhamento do dipolo com o campo aplicado e da variação provocada no espectro de absorção óptica com luz polarizada, Rusch e Seidel mediram a intensidade do dipolo elétrico para o centro  $H_2O^-$  à temperatura do hélio líquido:

$$P(H_2O^-) = 0,31 \text{ e Å} \quad ; \quad P_{H_2O^- \text{ (livre)}} = 0,39 \text{ e Å}$$

#### V.2.4 – Argumentos e Proposição de um Novo Modelo

Primeiramente serão enumerados e discutidos nossas observações experimentais que contrariam a hipótese da existência estrutural da molécula de água. Em seguida será proposto nosso modelo.

1 – A fotodissociação do centro  $H_2O^-$  por iluminação com luz visível  $\sim 2 \text{ eV}$  na região da sua banda de absorção eletrônica produzindo centros  $U_2$  e  $OH^-$  indica que se houvesse uma molécula de água dentro da vacância, haveria necessidade da rede fornecer uma energia adicional de no mínimo  $2,8 \text{ eV}$  para a dissociação de uma das ligações O-H cuja energia média de ligação é  $4,8 \text{ eV}$ .

2 – A formação de centros U juntamente com a deformação de centros  $H_2O^-$  em igual número, durante a destruição térmica dos centros  $U_{2x}$  em KBr, indica que as energias finais das configurações resultantes: a)  $H^- + OH_i^0$  ou b)  $H_2O^-$  são iguais. Esse argumento contraria a formação de moléculas de água, pois não há preferência entre a configuração final a ou b, indicando que na configuração b tem-se um hidrogênio aprisionado dentro da vacância pelo íon  $OH^-$ . Se houvesse a formação de molécula de água em b não haveria um processo competitivo entre a e b.

3 – A formação de centros U após a destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  em KCl, mostra que caso houvesse molécula de água, a rede deveria fornecer  $\sim 4,8 \text{ eV}$  (no mínimo) para a quebra de uma das ligações O-H da molécula, sendo que a energia de ativação térmica obtida para esse processo, foi de aproximadamente  $0,8 \text{ eV}$  (Tabela I). No modelo proposto por Rusch e Seidel<sup>(32,33)</sup>, a destruição térmica do centro  $H_2O^-$  produz um centro F e uma molécula de água intersticial isto é, não há dissociação da ligação O-H da molécula. Eles entretanto não mediram a ativação térmica do processo que cria F e  $(H_2O)_i$ .

4 – Não se detetou absorções no infravermelho de moléculas de água intersticiais, após a destruição térmica dos centros  $H_2O^-$  em KCl.

5 – Detetou-se um modo vibracional do centro  $H_2O^-$  ao invés dos três modos ativos no infravermelho conhecidos para a molécula de água. Além disso o efeito isotópico medido para esse modo quando se substituiu o hidrogênio pelo deutério, apresentou um fator bem próximo de  $\sqrt{2}$  indicando um comportamento semelhante ao de um oscilador harmônico simples. Isso leva à supor a presença de um próton isolado dentro da vacância, produzindo apenas um modo vibracional.

6 – A reconstituição de 90 a 95%, após tratamento térmico no final do processo, dos  $OH^-$  inicialmente destruídos é um forte argumento contra a produção de molécula de água intersticial estável após a destruição térmica do centro  $H_2O^-$ . No final do processo, a rede teria sempre que fornecer  $\sim 4,8 \text{ eV}$  para a quebra (no estado fundamental) de uma ligação O-H se o centro  $H_2O^-$  possuíse uma molécula de água.

7 – A mudança nas probabilidades das transições eletrônicas do centro  $H_2O^-$  com o aumento da temperatura indica uma possível dependência da simetria do centro com a temperatura, de tal forma que a probabilidade total (soma das probabilidades de todas as transições) se mantém constante. Isso

mostra que esse defeito, a temperatura de nitrogênio líquido, possui baixa simetria e para temperaturas bem mais altas aproxima-se da simetria cúbica. Há por exemplo, transições que possuem intensidade de oscilador alterada por um fator de 5. Tais mudanças de simetria do centro com respectivas redistribuições de carga eletrônica parciais, contrariam a suposição de uma configuração na qual há formação de uma molécula de água dentro do centro F.

A configuração de molécula de água não proporcionaria uma mudança da simetria do centro com o aumento da temperatura, uma vez que a molécula de água tem simetria bem determinada. Essa forte dependência da simetria com a temperatura é mais adequada a uma configuração na qual um hidrogênio está aprisionado pelo fon  $\text{OH}^-$  dentro da vacância, mas aparentemente mais distante que o hidrogênio do fon  $\text{OH}^-$ .

Com base nesses argumentos propõe-se o seguinte modelo na formação do defeito  $\text{H}_2\text{O}^-$  uma parte da nuvem eletrônica devida ao elétron mais extenso da molécula  $\text{OH}^-$  é distribuída e espalhada na vacância, de forma semelhante à de um centro F, sendo que essa parte produzirá uma banda de absorção eletrônica com intensidade de oscilador igual a  $\sim 0,6$ . Isso pode ser entendido como que  $\sim 60\%$  da carga eletrônica do  $\text{OH}^-$  efetua transições na região da transição  $1s - 2p$  do centro F. Assim sendo, para compensar esta redistribuição de  $\sim 60\%$  da carga eletrônica da molécula de OH, parte da carga eletrônica do átomo de hidrogênio mais afastado, se transfere para a molécula de OH, o que dá origem a uma ligação de caráter parcialmente covalente entre o átomo de hidrogênio mais afastado e a molécula de OH. Este modelo para o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  é consistente com o modelo do centro  $\text{U}_{2x}$  o que de certa forma se constitui numa configuração intermediária antes de sua aniquilação térmica e posterior formação do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ .

Nesse modelo o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  pode ser também imaginado como um centro F perturbado, contendo uma molécula OH com um átomo de hidrogênio nela aprisionado, tendo-se portanto dois prótons a distâncias distintas do oxigênio nesse defeito. O comprimento da ligação do hidrogênio que é aprisionado pela molécula OH, deve ser maior do que  $0,96 \text{ \AA}$  que é o comprimento da ligação O-H. A configuração deste centro a temperaturas abaixo da temperatura do nitrogênio líquido não deve diferir muito da proposta por Rusch e Seidel, mas a temperaturas maiores a simetria muda produzindo variações bem acentuadas nas probabilidades das transições eletrônicas.

O modo vibracional observado é explicado como o estiramento da ligação  $\text{H} \text{---} \text{OH}$ . A energia desse modo vibracional é menor do que a energia do modo vibracional de estiramento da ligação O-H por um fator igual a 2,66. Isso pode ser explicado pelo fato da constante de força da ligação  $\text{H} \text{---} \text{OH}$  ser menor do que a constante de força da ligação O-H pois a energia da ligação  $\text{H} \text{---} \text{OH}$  ( $\sim 0,8 \text{ eV}$ ) é menor do que a energia da ligação O-H ( $4,8 \text{ eV}$ )

Em resumo, o modelo aqui proposto para o centro  $\text{H}_2\text{O}^-$ , apresenta um caráter de centro F, semelhante ao proposto por Rusch e Seidel mas discorda com a proposição da formação de molécula de água. Este modelo proposto explica todas as observações experimentais obtidas neste trabalho que foram enumeradas no início deste item. Em particular a fotodissociação do centro  $\text{H}_2\text{O}^-$  ao absorver a luz de energia  $\sim 2 \text{ eV}$  a baixa temperatura produzindo os defeitos  $\text{H}_1^0$  e  $\text{OH}^-$ , está coerente com o que se propõe, pois essa energia de excitação é suficiente para quebrar a ligação  $\text{H} \text{---} \text{OH}$  que deve ser da ordem de  $\sim 0,8 \text{ eV}$ . Também em particular o modelo proposto explica a observação de apenas um modo vibracional e com energia ( $1410 \text{ cm}^{-1}$ ) menor do que o modo de estiramento da ligação O-H. Há também consistência com a formação de centros F e U após a dissociação térmica do  $\text{H}_2\text{O}^-$  com  $E_{gt} \sim 0,8 \text{ eV}$ . Este modelo também está consistente com o fato de se observar diferentes quantidades de centros F após a destruição térmica dos centros  $\text{H}_2\text{O}^-$ , quando se muda a rede de KCl para KBr. Esta diferença na concentração de centros F produzidos não pode ser explicada por um mecanismo que envolva apenas a formação de centros F e de moléculas de água intersticiais como proposto por Rusch e Seidel.

A confirmação dos modelos propostos neste trabalho poderá ser obtida com uma sofisticação da técnica de absorção óptica como por exemplo, medidas de dicroísmo associadas a medidas elétricas e paramagnéticas.

## APÊNDICE A

## AJUSTE DE PONTOS POR UMA CURVA EXPONENCIAL

Os ajustes de  $n$  pares de pontos experimentais  $\{(x_i, y_i)\}$  por uma curva exponencial foram efetuados utilizando-se o método dos mínimos quadrados onde  $y_i > 0$  para uma função exponencial da forma  $y = a e^{bx}$  ( $a > 0$ ). A equação anterior é linearizada na forma  $\ln a + bx$  e partir de qual os coeficientes  $a$  e  $b$  são calculados a partir das expressões:

$$b = \frac{\sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} (\sum x_i) (\sum \ln y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}$$

$$a = \exp \left[ \frac{\sum \ln y_i}{n} - b \frac{\sum x_i}{n} \right]$$

A qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação  $r^2$  expresso por

$$r^2 = \frac{\left[ \sum x_i \ln y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum \ln y_i \right]^2}{\left[ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \left[ \sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n} \right]}$$

O coeficiente de determinação pode assumir valores compreendidos entre 0 e 1. Em particular  $r^2 = 1$  corresponde a um ajuste de 100% dos pontos experimentais à curva traçada.

## APENDICE B

```

C LEAST SQUARES FIT BY LINEARIZATION OF FITTING FUNCTION
C MAIN PROGRAM
0001  READ(1,100) X(1),Y(1),SIGMA(1),YFIT(1),A(1),DELTA(1)
0002  I=1
0003  DO 100 I=1,NPTS
0004  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0005  I=I+1
0006  DO 100 I=1,NPTS
0007  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0008  I=I+1
0009  DO 100 I=1,NPTS
0010  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0011  I=I+1
0012  DO 100 I=1,NPTS
0013  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0014  I=I+1
0015  DO 100 I=1,NPTS
0016  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0017  I=I+1
0018  DO 100 I=1,NPTS
0019  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0020  I=I+1
0021  DO 100 I=1,NPTS
0022  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0023  I=I+1
0024  DO 100 I=1,NPTS
0025  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0026  I=I+1
0027  DO 100 I=1,NPTS
0028  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0029  I=I+1
0030  DO 100 I=1,NPTS
0031  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0032  I=I+1
0033  DO 100 I=1,NPTS
0034  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0035  I=I+1
0036  DO 100 I=1,NPTS
0037  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0038  I=I+1
0039  DO 100 I=1,NPTS
0040  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0041  I=I+1
0042  DO 100 I=1,NPTS
0043  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0044  I=I+1
0045  DO 100 I=1,NPTS
0046  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0047  I=I+1
0048  DO 100 I=1,NPTS
0049  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0050  I=I+1
0051  DO 100 I=1,NPTS
0052  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0053  I=I+1
0054  DO 100 I=1,NPTS
0055  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0056  I=I+1
0057  DO 100 I=1,NPTS
0058  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0059  I=I+1
0060  DO 100 I=1,NPTS
0061  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0062  I=I+1
0063  DO 100 I=1,NPTS
0064  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0065  I=I+1
0066  DO 100 I=1,NPTS
0067  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0068  I=I+1
0069  DO 100 I=1,NPTS
0070  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0071  I=I+1
0072  DO 100 I=1,NPTS
0073  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0074  I=I+1
0075  DO 100 I=1,NPTS
0076  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0077  I=I+1
0078  DO 100 I=1,NPTS
0079  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0080  I=I+1
0081  DO 100 I=1,NPTS
0082  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0083  I=I+1
0084  DO 100 I=1,NPTS
0085  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0086  I=I+1
0087  DO 100 I=1,NPTS
0088  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0089  I=I+1
0090  DO 100 I=1,NPTS
0091  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0092  I=I+1
0093  DO 100 I=1,NPTS
0094  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0095  I=I+1
0096  DO 100 I=1,NPTS
0097  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)
0098  I=I+1
0099  DO 100 I=1,NPTS
0100  READ(1,100) X(I),Y(I),SIGMA(I),YFIT(I),A(I),DELTA(I)

```

```

0001      C SUBROUTINE FDEPT(X,I,A,DELTA,NPQ,DERIV)
0002      DIMENSION X(200),A(20),DELTA(20),DERIV(20)
0003      11 XI=X(I)
0004      21 DERIV(I)=1.
0005      DERIV(2)=XI
0006      DO 25 J=3,NPQ,3
0007      Z=(XI-A(J+1))/A(J+2)
0008      Z2=Z*Z
0009      IF(Z2-70.)22,22,23
0010      23 DERIV(J)=0.
0011      GO TO 24
0012      22 DERIV(J)=EXP(-Z2)
0013      24 DERIV(J+1)=A(J)*DERIV(J)*Z/A(J+2)
0014      DERIV(J+2)=DERIV(J+1)*Z
0015      25 CONTINUE
0016      RETURN
0017      END

```

```

0001      C FUNCTION FCHIQ
0002      C EVALUATE CHI SQUARE FOR FIT TO DATA
0003      C FCHIQ=SUM (Y-YFIT)**2/SIGMA**2)
0004      FUNCTION FCHIQ(Y,SIGMA,NPTS,MODE,YFIT)
0005      DIMENSION Y(200),SIGMA(200),YFIT(200)
0006      CHISQ=0.
0007      DO 30 I=1,NPTS
0008      IF (MODE)22,27,29
0009      22 IF (Y(I))25,27,23
0010      23 WEIGH=1./Y(I)
0011      GO TO 30
0012      25 WEIGH=1./(-Y(I))
0013      GO TO 30
0014      27 WEIGH=1.
0015      GO TO 30
0016      29 WEIGH=1./SIGMA(I)**2
0017      30 CHISQ=CHISQ+WEIGH*(Y(I)-YFIT(I))**2
0018      FCHIQ=CHISQ
0019      RETURN
0020      END

```

```

0001      C FUNCTION FUNCT
0002      FUNCTION FUNCT(X,I,A,NPQ)
0003      DIMENSION X(200),A(20)
0004      1 XI=X(I)
0005      2 FUNCT=A(1)+A(2)*XI
0006      3 DO 19 J=3,NPQ,3
0007      4 Z=(XI-A(J+1))/A(J+2)
0008      5 Z2=Z*Z
0009      IF(Z2-70.)10,10,20
0010      20 D=0.
0011      GO TO 15
0012      10 D=EXP(-Z2)
0013      15 FUNCT=FUNCT+A(J)*D
0014      19 CONTINUE
0015      RETURN
0016      END

```

```

0001      SUBROUTINE MATINVARRAY,NORDE,DET)
0002      DIMENSION ARRAY(20,20),IK(20),JK(20)
0003      10 DET=1.
0004      11 DO 100 K=1,NORDE
C
C      FIND LARGEST ELEMENT ARRAY(I,J) IN REST OF MATRIX
0005      AMAX=0.
0006      21 DO 30 I=K,NORDE
0007      22 DO 30 J=K,NORDE
0008      23 IF (ABS(AMAX)-ABS(ARRAY(I,J))) 24,24,30
0009      24 AMAX=ARRAY(I,J)
0010      IK(K)=I
0011      JK(K)=J
0012      30 CONTINUE
C
C      INTERCHANGE ROWS AND COLUMNS TO PUT AMAX IN ARRAY(K,K)
0013      31 IF (AMAX) 41,32,41
0014      32 DET=-DET.
0015      GO TO 140
0016      41 I=IK(K)
0017      IF (I-K) 21,51,43
0018      43 DO 50 J=1,NORDE
0019      SAVE=ARRAY(K,J)
0020      ARRAY(K,J)=ARRAY(I,J)
0021      50 ARRAY(I,J)=-SAVE
0022      51 J=JK(K)
0023      IF (J-K) 21,61,53
0024      53 DO 60 I=1,NORDE
0025      SAVE=ARRAY(I,K)
0026      ARRAY(I,K)=ARRAY(I,J)
0027      60 ARRAY(I,J)=-SAVE
C
C      ACCUMULATE ELEMENTS OF INVERSE MATRIX
0028      61 DO 70 I=1,NORDE
0029      IF (I-K) 63,70,63
0030      63 ARRAY(I,K)=-ARRAY(I,K)/AMAX
0031      70 CONTINUE
0032      71 DO 80 I=1,NORDE
0033      DO 80 J=1,NORDE
0034      IF (I-K) 74,80,74
0035      74 IF (J-K) 75,80,75
0036      75 ARRAY(I,J)=ARRAY(I,J)+ARRAY(I,K)*ARRAY(K,J)
0037      80 CONTINUE
0038      81 DO 90 J=1,NORDE
0039      IF (J-K) 83,90,83
0040      83 ARRAY(K,J)=ARRAY(K,J)/AMAX
0041      90 CONTINUE
0042      ARRAY(K,K)=1./AMAX
0043      100 DET=DET*AMAX
C
C      RESTORE ORDERING OF MATRIX
0044      101 DO 130 L=1,NORDE
0045      K=NORDE-L+1
0046      J=IK(K)
0047      IF (J-K) 111,111,105
0048      105 DO 110 I=1,NORDE
0049      SAVE=ARRAY(I,K)
0050      ARRAY(I,K)=-ARRAY(I,J)
0051      110 ARRAY(I,J)=SAVE
0052      111 I=JK(K)
0053      IF (I-K) 130,130,113
0054      113 DO 120 J=1,NORDE
0055      SAVE=ARRAY(K,J)
0056      ARRAY(K,J)=-ARRAY(I,J)
0057      120 ARRAY(I,J)=SAVE
0058      130 CONTINUE
0059      140 RETURN
0060      END

```

```

0001      SUBROUTINE CURFIT(X,Y,SIGMA,NPTS,NTERM,MODE,A,DELTA,FLAMD,YFIT,CHIS
0002      I1,CHIQR,NPQ,SG)
0003      DIMENSION X(200),Y(200),SIGMA(200),A(20),DELTA(20),YFIT(200)
0004      DIMENSION WEIGHT(200),ALPHA(20,20),BETA(20),DERIV(20),ARRAY(20,20),
0005      B(20),SG(20)
0006      COMMON/AMNINV
0007      DO 30 I=1,NPTS
0008      IF (MODE)22,27,29
0009      22 IF(Y(I))25,27,29
0010      23 WEIGHT(I)=1./Y(I)
0011      GO TO 30
0012      25 WEIGHT(I)=1./(-Y(I))
0013      GO TO 30
0014      27 WEIGHT(I)=1.
0015      GO TO 30
0016      29 WEIGHT(I)=1./SIGMA(I)**2
0017      30 CONTINUE
0018      C EVALUATE ALPHA AND BETA MATRICES
0019      31 DO 34 J=1,NTERM
0020      BETA(J)=0.
0021      DO 34 K=1,J
0022      34 ALPHA(J,K)=0.
0023      41 DO 50 I=1,NPTS
0024      CALL FNERI(X,I,A,DELTA,NPQ,DERIV)
0025      BETA(J)=BETA(J)+WEIGHT(I)*(Y(I)-FUNCT(X,I,A,NPQ))*DERIV(J)
0026      DO 46 K=1,J
0027      46 ALPHA(J,K)=ALPHA(J,K)+WEIGHT(I)*DERIV(I)*DERIV(K)
0028      50 CONTINUE
0029      51 DO 53 J=1,NTERM
0030      DO 53 K=1,J
0031      53 ALPHA(K,J)=ALPHA(J,K)
0032      C
0033      C INVERT MODIFIED CURVATURE MATRIX TO FIND NEW PARAMETERS
0034      C
0035      71 DO 74 J=1,NTERM
0036      DO 73 K=1,NTERM
0037      IF((ALPHA(J,J).EQ.0.).OR.(ALPHA(K,K).EQ.0.))GO TO 500
0038      73 ARRAY(J,K)=ALPHA(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)*ALPHA(K,K))
0039      74 ARRAY(J,J)=1./FLAMD
0040      90 CALL MATIN(ARRAY,NTERM,DET)
0041      91 DO 94 J=1,NTERM
0042      B(J)=A(J)
0043      DO 94 K=1,NTERM
0044      94 B(J)=B(J)+BETA(K)*ARRAY(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)*ALPHA(K,K))
0045      C
0046      C IF CHI SQUARE INCREASED, INCREASE FLAMD AND TRY AGAIN
0047      C
0048      91 DO 92 I=1,NPTS
0049      92 YFIT(I)=FUNCT(X,I,B,NPQ)
0050      FREE=NPTS-NTERM
0051      93 CHIQR=FCHIQR(Y,SIGMA,NPTS,MODE,YFIT)/FREE
0052      IF(CHIS1-CHIQR)95,101,101
0053      95 FLAMD=10.*FLAMD
0054      GO TO 71
0055      C
0056      101 DO 103 J=1,NTERM
0057      A(J)=B(J)
0058      103 SG(J)=SQRT(ARRAY(J,J)/ALPHA(J,J))
0059      FLAMD=FLAMD/10.
0060      RETURN
0061      500 MNINV=1
0062      WRITE(6,501)
0063      501 FORMAT('H, INVERSION OF THE MODIFIED CURVATURE MATRIX NOT POSSIBLE
0064      IF. VERIFY YOUR DATA AND TRY AGAIN.')
0065      RETURN
0066      END

```

## ABSTRACT

In order to understand the basic mechanisms that are responsible for the thermal formation and thermal destruction of the primary and secondary defects after low energy radiation damage in alkali halide crystals doped with  $\text{OH}^-$ , the production of defects by pulse annealing in  $\text{KCl}:\text{OH}^-$  and  $\text{KBr}:\text{OH}^-$  was studied.

These thermal processes were studied over a wide range of temperatures (52-300 K), and the several hydrogen reaction products were identified by their characteristic electronic absorption (visible-ultraviolet). Besides the well known substitutional and interstitial  $\text{H}_i^0$  and  $\text{H}^-$  defects, a new hydrogen defect,  $\text{U}_{2x}$  center, was discovered after the thermal destruction of the  $\text{U}_2$  centers. It is characterized by a new structureless electronic absorption band (UV) at  $45000\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{KCl}$  and  $40000\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{KBr}$ . From this experimental observations it was proposed that the  $\text{U}_{2x}$  center is constituted by one  $\text{H}_i^0$  center trapped by a substitutional  $\text{OH}^-$ , without disturbing the electronic transition of the  $\text{OH}^-$ .  $\text{H}_2\text{O}^-$  centers in  $\text{KCl}$  or  $\text{H}_2\text{O}^-$  and  $\text{U}$  centers in  $\text{KBr}$  are produced by thermal destruction of the  $\text{U}_{2x}$  centers. Furthermore, it was observed that the thermal destruction of  $\text{H}_2\text{O}^-$  centers produced: F (15%), U (60%) and  $\text{OH}^-$  (25%) centers in  $\text{KCl}$  and F ( $\sim 100\%$ ) in  $\text{KBr}$ . At the end of this thermal process (at 300 K), 90 to 95% of the initial  $\text{OH}^-$  centers were restored at the expenses of F and U centers.

Several new properties of the  $\text{H}_2\text{O}^-$  defect were found and studied. One of them is the  $\text{H}_2\text{O}^-$  photodissociation at LNT by irradiation in the  $\text{H}_2\text{O}^-$  electronic absorption band, producing one  $\text{U}_2$  and one  $\text{OH}^-$  center. The total oscillator strength of the  $\text{H}_2\text{O}^-$  band in  $\text{KCl}$  ( $f_{\text{H}_2\text{O}^-} = 0.62$ ) was calculated by a comparative method. The structure of the  $\text{H}_2\text{O}^-$  band in the visible was decomposed and best fit by a sum of 5 gaussians. Changes with temperature of the relative intensities of the electronic transitions of the  $\text{H}_2\text{O}^-$  center were observed indicating possible modifications in the symmetry of the defect. An IR absorption band at  $1410\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}^-$  was assigned to the excitation of one local mode of the  $\text{H}_2\text{O}^-$  center. These experiments allowed us to formulate a structural model for the  $\text{H}_2\text{O}^-$  center that consists of a perturbed F center containing one OH molecule with one trapped hydrogen atom.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUGGER, K. & MASON, W. P. Relation between thermal conductivity defect in sodium chloride and acoustic relaxation effects at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 7(7):270-3, Oct. 1961.
2. CAPE, J. A. Photochemically produced color centers in  $\text{KCl}$  and  $\text{KBr}$ . *Phys. Rev.*, 122(1):18-25, Apr. 1961.
3. CHAE, D. G. & DICK, B. G. *J. Phys. Chem. Sol.*, 34:1683, 1973.
4. CHAU, C. K.; KLEIN, M. V.; WEDDING, B. Photon and phonon interactions with  $\text{OH}^-$  and  $\text{OD}^-$  in  $\text{KCl}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 17(10):521-5, Sep. 1966.
5. DELBECQ, C. J.; SMALLER, B.; YUSTER, P. H. Paramagnetic resonance investigation on irradiated  $\text{KCl}$  crystals containing U-Centers. *Phys. Rev.*, 104(3):599-606, Nov. 1956.
6. ETZEL, H. W. & PATTERSON, D. A. Optical properties of alkali halides containing hydroxyl ions. *Phys. Rev.*, 112(4):1112-6, Nov. 1958.
7. FISCHER, F. *Z. Phys.*, 187:268, 1965.
8. FISCHER, F. *Z. Phys.*, 204:351, 1967.
9. FRITZ, B. *J. Phys. Chem. Sol.*, 23:375, 1962.
10. FRITZ, B.; LUETY, F.; ANGER, J. The influence of  $\text{OH}^-$  ions on the absorption spectrum and ionic conductivity of  $\text{KCl}$  single crystals. *Z. Phys.*, 174:240-56, 1963.

11. HARTEL, H. & LUTY, F. *Phys. Stat. Solid.*, 12:347, 1965.
12. HAUSMANN, A. Electron spin resonance in alkali halide crystals containing sulfur and selenium. *Z. Phys.*, 192:313-28, 1966.
13. KABLER, M. N. In: CRAWFORD JR, J. H., ed. *Point defects in solids*, v.1. New York, N. Y., Plenum, 1972. cap.4.
14. KANZIG, W.; HART JR., H. R.; ROBERTS, S. Paraelectricity and ferroelectricity due to hydroxyl ions in alkali halides; paraelectric cooling. *Phys. Rev. Lett.*, 13(18):543-7, Nov. 1964.
15. KAPPHAN, S. & LUTY, F. Study of the paraelectric behavior of OH<sup>-</sup> ions in alkali halides with optical and caloric methods-I. Statics of dipole alignment. *J. Phys. Chem. Solids*, 34:969-87, 1973.
16. KAPPHAN, S. E. *A study of paraelectric defects in alkali halides crystals with and optical and caloric methods*. Utah, 1970. (Tese de doutoramento).
17. KERKOFF, F. *Z. PHYS.*, 158:595, 1960.
18. KLEIN, M. V. Phonon scattering in sodium chloride containing oxygen. *Phys. Rev.*, 122:1393-402, Jun. 1961.
19. KNOX, R. S. Theory of excitons. *Sol. stat.*, 5(Suppl.):62, 1963.
20. KOSTLIN, H. *Solid State Comm.*, 3:81, 1965.
21. KOSTLIN, H. *Z. Phys.*, 204:290, 1967.
22. KUHN, U. & LUTY, F. *Solid State Comm.*, 2:281, 1964.
23. KURZ, G. OH<sup>-</sup> Dissociation and decomposition in hydroxide-doped KCl and KBr crystals. *Phys. Status Solidi*, 31:93-106, 1969.
24. LUTY, F. *J. Phys. Chem. Sol.*, 23:677, 1962.
25. MARTIENSSEN, W. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2:257, 1957.
26. MORATO, S. P. *Photodecomposition and reactions of hydroxyl and hydrogen defects in potassium chloride crystals*. Utah, 1975. (Tese doutoramento).
27. NOWICK, A. S. & HELLER, W. R. Anelasticity and stress-induced ordering of point defects in crystals. *Adv. Phys.*, 12(47):251-98, Jul. 1963.
28. PATTERSON, D. A. & KABLER, M. N. *Solid State Comm.*, 3:75, 1965.
29. POOLEY D. & SIBLEY, W. A. *Color centers and radiation damage*. Harwell, Berks, Engl., Atomic Energy Authority. Research Group. Atomic Energy Research Establishment, 1973. (AERE-R-7347).
30. ROBERTSON, J. A. L. *Irradiation effects in nuclear fuels*. New York, N. Y., Gordon and Breach Science, 1969.
31. ROLFE, J. Hydroxide absorption band alkali halide crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1(2):56-8. Jul 1958.
32. RUSCH, W. & SEIDEL, H. The H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> centre in KCl: and F-Licke paramagnetic and paraelectric defect. *Phys. Status Solidi, B*, 63:183-95, 1974.

33. RUSCH, W. & SEIDEL, H. *Solid State Comm.*, 9:231, 1971.
34. SCHAEFER, G. The IR-spectrum of the U-center. *Physics Chem. Solids*, 12:233-44, 1960.
35. SONDER, E. & SIBLEY, W. A. defect creation by radiation in polar crystals. In CRAWFORD JR., J. H., ed. *Point defects in solids, v.1*. New York, N. Y., Plenum, 1972. p. 201-90.
36. SPAETH, J. M. *Z. Phys.*, 192:107, 1966.
37. TIMUSK, T. & MARTIENSEN, W. *Z. Phys.*, 176:305-12, 1963.
38. TOYOZAWA, Y. In: PROCEEDINGS of the 1974 International conference on Color Center in Ionic Crystals, Sendai Japan. [s.n.t.]
39. ZIBOLD, G. *Kerr effect in alkali halides due to para-electric defects*. Utah, 1971. (Tese doutoramento).



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal, 11049 – Pinheiros**  
**CEP 05508**  
**01000 – São Paulo – SP**

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico – IEATOMICA**  
**Telex – 011-23592 IENA BR**